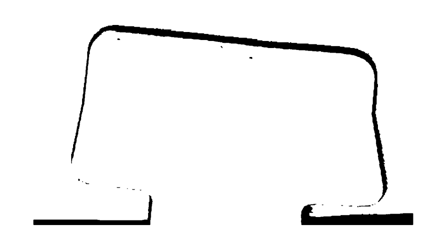
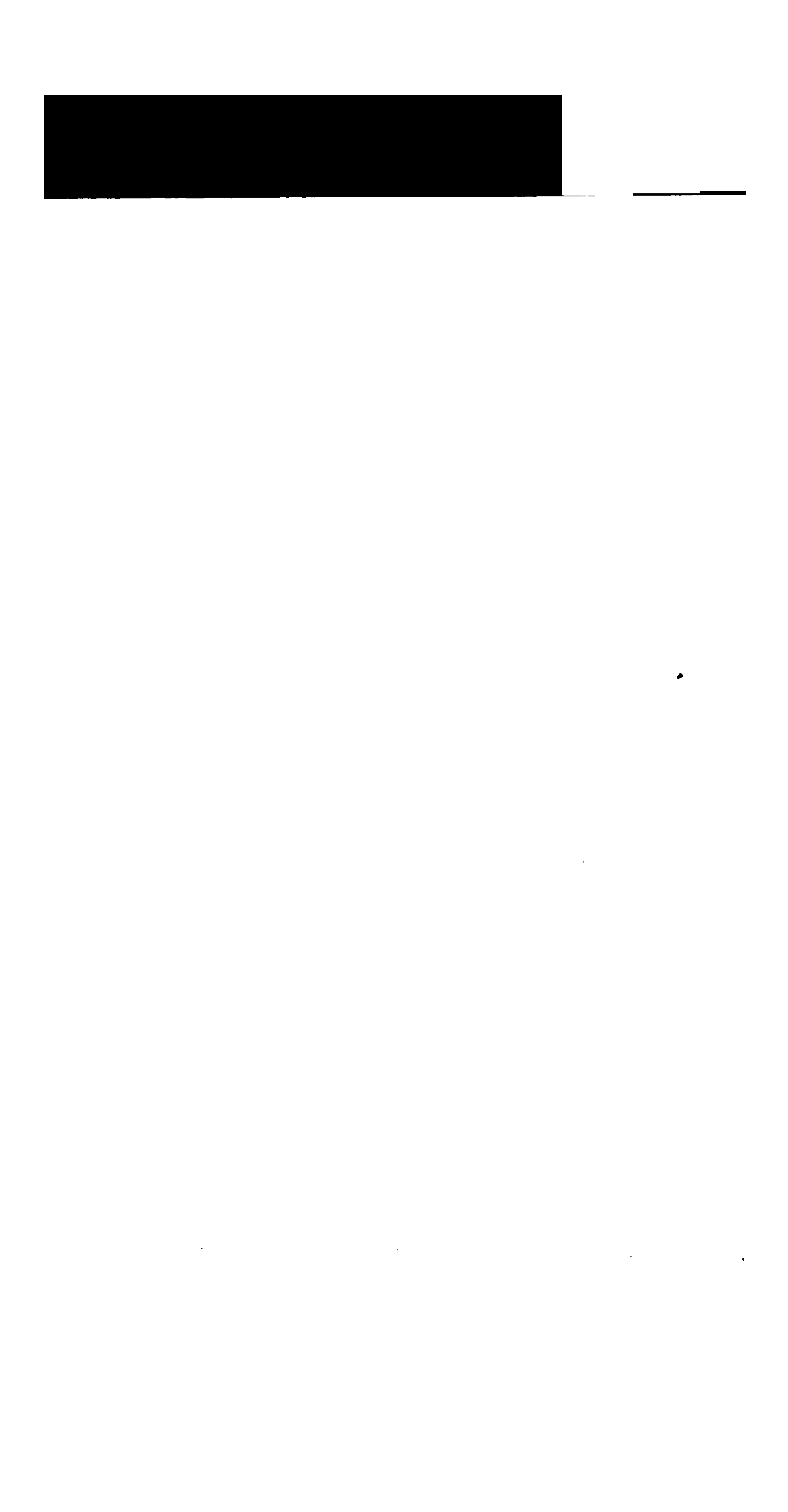
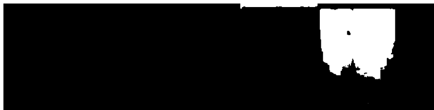
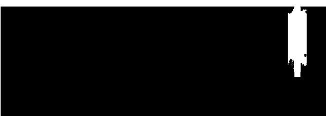












# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

*QUATRIÈME SÉRIE.*

1872

---

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.



# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

---

**QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXV.**

---

PARIS,

LIBRAIRIE DE G. MASSON,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

1872

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.


## SUR UNE MATIÈRE SUCRÉE

### APPARUE SUR LES FEUILLES D'UN TILLEUL;


PAR M. BOUSSINGAULT.


*Le* 21 *juillet* 1869, dans le jardin du Liebfrauenberg, l'on remarqua un tilleul dont les feuilles, sur leur face supérieure, étaient enduites d'une substance visqueuse extrêmement sucrée. L'arbre était atteint de la miellée ou miellat, sorte de manne que l'on observe assez fréquemment, non-seulement sur le tilleul, mais encore sur l'aulne noir, l'érable, le rosier; je l'ai vue sur un prunier, et, cas fort rare, sur un jeune chêne.

*Le* 22 *juillet* au matin, la miellée était assez abondante pour tomber sur le sol en larges gouttes; c'était une pluie de manne; à 3 heures de l'après-midi, sur les feuilles exposées au soleil, la matière sucrée ne coulait plus; elle avait assez de consistance pour que l'on pût la toucher sans qu'elle adhérât aux doigts; elle formait une sorte de vernis transparent et flexible; à l'ombre, la miellée reprenait rapidement l'état visqueux.

*Le* 23 *juillet,* à 7 heures du soir, on a lavé et épongé plusieurs feuilles occupant l'extrémité d'une branche attenant à l'arbre, de manière à enlever toute la matière sucrée.

*Le* 24 *juillet,* à 6 heures du matin, les feuilles lavées la veille semblaient exemptes de miellée; cependant, à la loupe on apercevait des points luisants dus à de très-petites gouttelettes. Le soir, à 7 heures, les feuilles offraient le même aspect. La journée avait été chaude; à l'ombre, température 29 degrés.

*Le* 25 *juillet,* de nombreuses taches de miellée étaient réparties sur les feuilles; il n'y en avait pas sur les nervures principales; à 3 heures, température 30 degrés.

*Le* 26 *juillet,* pendant la nuit, une forte ondée enleva la plus grande partie de la miellée formée la veille. Il devint dès lors impossible de suivre, ainsi qu'on se l'était proposé, les progrès de la sécrétion sur les feuilles lavées le 22. Un essaim d'abeilles envahit le tilleul.

*Le* 27 *juillet,* la totalité de la miellée avait disparu, par suite d'une pluie survenue dans la soirée du 26. La température s'est maintenue entre 17 et 24 degrés.

*Le* 28 *juillet* au matin, les feuilles portaient des taches de miellée survenues pendant la nuit.

*Le* 29 *juillet,* la miellée avait augmenté; sur quelques feuilles, elle occupait le tiers de la surface. A 2 heures, température 29 degrés.

*Le* 30 *juillet,* la miellée était très-abondante; le tilleul en resta couvert jusqu'à l'arrivée de pluies persistantes, qui eurent lieu au commencement de septembre.

A deux époques, le 22 juillet et le 1er août, on lava les feuilles pour obtenir une dissolution de miellée. Dans les eaux de lavage conservées séparément, l'on versa du sous-acétate de plomb, qui détermina un précipité assez abondant; l'on fit intervenir un courant d'acide sulfhydrique pour enlever le sel de plomb mis en excès; après ce traitement, les solutions ne devaient plus renfermer d'albumine, de gomme, etc.

Par la concentration, on obtint un sirop à peine coloré, d'une saveur agréable, et dans lequel, au bout d'un cer-

tain temps, il se formait des cristaux de sucre; mais pour la détermination des matières sucrées, on ne jugea pas nécessaire de pousser la concentration jusqu'à la consistance sirupeuse.

### I. — *Miellée recueillie le 22 juillet.*

Dans 100 centimètres cubes de dissolution, l'on a dosé (¹) :

| | | |
|---|---|---|
| Avant l'inversion par les acides, sucre réducteur........... | 1,94 gr | |
| Après l'inversion............ | 5,43 | |
| Sucre réducteur acquis... | 3,49 | = sucre de canne. 3,315 gr |

Ainsi il y avait dans la miellée deux sortes de sucre, l'un réduisant la liqueur cupro-potassique directement, l'autre n'opérant la réduction qu'après avoir été interverti par l'intervention d'un acide, et analogue, par cette propriété, au sucre de canne. Quant à la nature du sucre réducteur dosé dans la solution, elle ne pouvait être révélée que par l'observation optique.

La dissolution de miellée dans laquelle on avait dosé les sucres, observée à la teinte de passage dans un tube de 2 décimètres, a occasionné une déviation de

| | | |
|---|---|---|
| | +7°,9 | (température 17°,5). |
| Après l'inversion par un acide... | +1,6 | (température 19,0). |

La dissolution contenait, par conséquent, une substance dextrogyre, compensant et au delà la déviation à gauche

(¹) 10cc de liqueur cupropotassique réduits par sucre interverti, 0gr,0525
Id. réduits par 2cc,7 de dissolution = sucre réducteur... 0,0525
Id. réduits par 0,966 de dissolution intervertie........ 0,0525

[redacted]



produite par les $3^{gr},495$ de sucre interverti venant des $3^{gr},315$ de sucre de canne.

Sans doute, le sucre réducteur dont on avait dosé $1^{gr},94$ avant l'inversion, pouvait être du glucose ayant un pouvoir rotatoire de + 56 degrés, mais il pouvait aussi être du sucre de fruit lévogyre ayant un pouvoir rotatoire de — 26 degrés (temp. 15 degrés), ou bien encore un mélange de ces deux sucres réducteurs.

Partant de la formule générale donnée par M. Berthelot $D = \alpha \frac{V}{pl}$ (¹), l'on a, en renversant les termes, la déviation du sucre réducteur dosé après l'inversion, y compris, bien entendu, la déviation occasionnée par le sucre interverti dérivant du sucre de canne. A la température de 19 degrés, à laquelle a eu lieu l'observation, on aurait

$$-24°,5 \times \frac{2 \times 5,43}{100} = -2°,66 \quad (^2)$$

| | |
|---|---|
| | $-2°,66$ (²) |
| La déviation observée ayant été... | $+1,60$ |
| | $+4,26$ |

est la déviation de la substance dextrogyre, qu'avait compensée en partie la déviation produite par les $5^{gr},43$ de sucre interverti. Cette substance dextrogyre n'était pas du glucose, car ayant ajouté de la levûre de bière à la dissolution de miellée intervertie, la fermentation fut promptement déterminée, et quarante-huit heures après, le dégagement de gaz acide carbonique ayant cessé, le liquide fermenté n'exer-

(¹) D exprimant le pouvoir rotatoire de la matière sucrée contenue dans la solution;
$\alpha$ la déviation observée;
V le volume du liquide renfermant le poids $p$ de sucre;
$l$ la longueur du tube d'observation.

(²) Le pouvoir rotatoire du sucre interverti — 26 degrés à 15 degrés variant de 0°,37 pour chaque degré du thermomètre au-dessus et au-dessous de 15 degrés.

çait plus aucune action sur le réactif cupro-potassique. Cependant, après la destruction des matières sucrées, le liquide déviait fortement vers la droite le plan de la lumière polarisée.

Cette expérience rendait extrêmement probable que la déviation constatée dans cette circonstance était due à de la dextrine, dextrine que M. Berthelot a découverte en forte proportion dans la manne du Sinaï et du Kurdistan, et que plus tard, M. Buignet a rencontrée dans la manne en larmes.

*Recherches de la dextrine et de la mannite.*

100 centimètres cubes de la dissolution miellée dans laquelle on avait dosé les sucres ont été évaporés à l'étuve. Le résidu d'un jaune pâle, transparent, a été chauffé à 105 degrés, jusqu'à ce que le poids restât invariable.

| | gr |
|---|---|
| Poids | 7,36 |
| Après combustion; cendres | 0,40 |
| Matières organiques sèches | 6,96 |

Par l'action successive de l'alcool faible et de l'alcool à 90 degrés, on est parvenu à extraire du sirop de miellée une matière à peine colorée, très-fragile après dessication, dont la solution déviait fortement vers la droite le plan de la lumière polarisée; la dextrine dominait évidemment, mais elle n'était pas exempte de sucre réducteur; en outre, elle laissait des cendres; on jugea qu'il était difficile, peut-être impossible, d'extraire de ce mélange de la dextrine suffisamment pure pour la doser directement.

Le sirop de miellée n'a pas fourni de mannite par les traitements alcooliques; en y ajoutant un demi-centième de cette substance, on la mettait aussitôt en évidence. J'ai dû rechercher la mannite avec d'autant plus d'attention, qu'un

[redacted]



habile observateur, M. Langlois, l'a signalée dans une matière sucrée recueillie sur les feuilles d'un tilleul. La mannite est d'ailleurs si facile à reconnaître, que je n'élève aucun doute sur sa présence dans le produit étudié par M. Langlois (¹).

Dans l'impossibilité où l'on était d'extraire la dextrine, il y avait lieu de chercher à en apprécier la quantité par l'observation optique. La déviation angulaire attribuée à cette substance dans 100 centimètres cubes de la solution de miellée étant $+4°,26$, le pouvoir rotatoire de la dextrine étant $+138°,7$ d'après Payen, l'on a, en dégageant $p$ de la formule

$$D = a\frac{V}{pl}, \quad +138°,7 = +4°,26 \times \frac{100}{2p}, \quad p = 1^{gr},53.$$

Comme contrôle de la nature et des proportions des substances agissant sur la lumière polarisée, dosées dans 100 centimètres cubes de la dissolution, l'on peut faire la somme des déviations correspondantes à chacune de ces substances, pour la comparer à la déviation observée.

Ainsi, on a dosé dans la solution :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sucre de canne. | $3^{gr},315$ | $a = +73°,8 \times \frac{2 \times 3,315}{100}$ | $= +4°,90$ |
| Sucre interverti (temp. 19°). | 1,94 | $a = -24,5 \times \frac{2 \times 1,94}{100}$ | $= -0,95$ |
| Dextrine...... | 1,53 | Déviation constatée..... | +4,26 |
| | | Somme........ | +8,21 |
| | | Déviation observée...... | +7,9 |

La différence ne dépasse pas $\frac{3}{10}$ de degrés.

On a, en même temps, la preuve que le sucre réducteur dosé par la liqueur cupropotassique, $1^{gr},94$, était bien du sucre interverti et non pas du glucose, car en supposant

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. VII, p. 348.





le glucose, dont le pouvoir rotatoire est + 56 degrés, on aurait pour la déviation

$$a = + \frac{56^\circ \times 2 \times 1,94}{100} = + 21^\circ,73,$$

et pour la somme de déviation

$$+ 30^\circ,9,$$

résultat inadmissible.

Dans de la solution de miellée du tilleul, recueillie le 22 juillet, on a trouvé :

| | | Pour 100 de miellée sèche. | Pour 100 de matières agissant sur la lumière polarisée. |
|---|---|---|---|
| Sucre de canne..... | 3,315 | 45,04 | 48,86 |
| Sucre interverti..... | 1,94 | 26,36 | 28,59 |
| Dextrine.......... | 1,53 | 20,79 | 22,55 |
| Matières minérales.. | 0,40 | 5,43 | |
| Matières organiques indéterminées.... | 0,175 | 2,38 | |
| | 7,360 | 100,00 | 100,00 |

II. — *Miellée recueillie le 1er août.*

La solution a été traitée par le sous-acétate de plomb; concentrée, elle était incolore. Dans 100 centimètres cubes on a dosé :

| | |
|---|---|
| Avant l'inversion par les acides, sucre réducteur.. | gr 3,685 |
| Après l'inversion........ | 12,375 |
| Sucre réducteur acquis.... | 8,690 = sucre de canne 8gr,255 (1) |

(1) 10cc de liqueur cupropotassique réduits par sucre interverti. gr 0,0525
Id. réduits par 0cc,94 de dissolution..................
Id. réduits par 0cc,26 de dissolution intervertie......... » »

[redacted]



La dissolution observée à la teinte de passage, dans un tube de deux décimètres, a occasionné :

Avant l'inversion, une déviation de.. + 18°,2; températ. 21°,5
Après l'inversion. ............... + 12°,4.

La déviation angulaire qu'ont dû produire les 12gr,375 de sucre dosé après l'inversion était

$$23°,6 \times \frac{2 \times 12,375}{100} = -5°,8$$

La déviation du liquide interverti étant + 2,4
on a, pour la déviation attribuable à la
dextrine. ..................... + 8,2 = dextrine 2gr,95,

comme contrôle :

Sucre de canne

dosé........ $8^{gr},255$ à $= +\frac{73°,8 \times 2 \times 8,255}{100} = -12°,18$

Sucre interverti. 3,685 à $= -\frac{23°,6 \times 2 \times 3,685}{100} = -1,74$

Dextrine........ 2,095 Déviation constatée... + 8,20

Déviation calculée.... + 18,6
Déviation observée..... + 18,2

Dans 100 centimètres cubes de la dissolution de la miellée recueillie le 1er août on a :

| | |
|---|---|
| Sucre de canne................ | 8,255 |
| Sucre interverti................ | 3,685 |
| Dextrine...................... | 2,950 |
| | 14,890 |

pour 100 de matières agissant sur la lumière :

| | | Miellée du 22 juillet. |
|---|---|---|
| Sucre de canne... | 55,44 | 48,80 |
| Sucre interverti.. | 24,75 | 28,59 |
| Dextrine........ | 19,81 | 22,55 |
| | 100,00 | 100,00 |

On voit que les rapports entre les matières dosées, n'ont plus été les mêmes dans les miellées recueillies à quelques jours d'intervalle; sans doute on ne pouvait s'attendre à trouver une composition fixe; ce qu'il y a de remarquable, c'est l'analogie de constitution de la miellée du tilleul et de la manne du mont Sinaï, analysée par M. Berthelot. Pour la miellée recueillie le 1[er] août, il y a identité de composition :

| | Manne du Sinaï (¹). |
|---|---|
| Sucre de canne | 55 |
| Sucre interverti | 25 |
| Dextrine | 20 |
| | 100 |

Il n'est peut-être pas sans intérêt d'avoir trouvé dans les Vosges, la manne du mont Sinaï.

Comme la manne du Sinaï provenant du *Tamarix mannifera,* la manne du tilleul ne renferme pas de mannite.

### *Estimation de la quantité de miellée recouvrant les feuilles du tilleul.*

Le 22 juillet 1869, la miellée était tellement abondante sur la face supérieure des feuilles du tilleul qu'elle tombait en gouttes sur le sol; malgré cette abondance, j'ai pu constater, sur un très-grand nombre de feuilles, que la face inférieure ne présentait pas la moindre trace de matière sucrée. Pour apprécier la quantité de miellée, on a détaché trois feuilles de même superficie que l'on a lavées de manière à faire passer la miellée qui les recouvrait dans 100 centimètres cubes d'eau.

Chaque feuille ayant une surface simple (²) de 166 cen-

(¹) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] sér., t. LXVII, p. 82.

(²) Par surface simple d'une feuille, on entend la superficie d'un côté du limbe.

[redacted]



timètres carrés, on a 498 centimètres carrés pour la surface dont on avait enlevé la miellée.

Dans les 100 centimètres cubes de solution on a trouvé [1] :

| | gr |
|---|---|
| Sucre de canne | 0,69 |
| Sucre interverti | 0,36 |
| Dextrine | 0,28 |
| Miellée sur une surface de 498 centimètres carrés | 1,33 |

Par mètre carré, $26^{gr},71$, contenant :

| | gr |
|---|---|
| Sucre de canne | 13,89 |
| Sucre interverti | 7,21 |
| Dextrine | 5,61 |
| | 26,71 |

La miellée dérive, à n'en pas douter, des matières sucrées des feuilles, modifiées vraisemblablement par l'état morbide qui en détermine l'exudation; il y avait, par conséquent, un certain intérêt à déterminer la nature et la proportion de ces matières dans des feuilles saines.

*Recherches des matières sucrées dans les feuilles d'un tilleul non atteint de miellée.*

Le 5 août 1869, des feuilles cueillies sur un tilleul placé dans le voisinage du tilleul malade, ont été hachées et traitées de manière à leur enlever la totalité des matières solubles. Dans la décoction, de couleur brune, d'une saveur

(1) On s'est borné à doser le sucre réducteur, et l'on a calculé les proportions de sucre de canne et de dextrine, d'après la composition moyenne de la miellée :

| | |
|---|---|
| Sucre de canne | 52 |
| Sucre interverti | 27 |
| Dextrine | 21 |
| | 100 |

sucrée, on a versé du sous-acétate de plomb. Le précipité séparé, le plomb ajouté en excès a été précipité à l'état de sulfure par un courant d'acide sulfhydrique. Le liquide décoloré a été concentré. Dans 100 centimètres cubes, on a dosé :

| | | |
|---|---|---|
| Avant l'inversion, sucre réducteur. | 2gr,89 (1) | |
| Après l'inversion, id. | 9,16 | |
| Sucre réducteur acquis... | 6,27 = sucre de canne | 5gr,96 |

*Observation optique.* — Le liquide mis dans un tube de deux décimètres :

| | |
|---|---|
| Avant l'inversion, à la températ. de 9 degrés, déviation. | + 7,02 |
| Après l'inversion, id. id. | — 5,04 |

Or, la déviation attribuable des 9gr,16 de sucre réducteur dosé après l'inversion étant :

$$-28^\circ{,}2 \times \frac{2 \times 9{,}16}{100} = -5^\circ{,}16\ (2).$$

La déviation — 5°,04 observée après l'inversion est la somme de la déviation due aux 2gr,89 de sucre réducteur préexistant dans la solution, et de la déviation des 6gr,27 de sucre réducteur provenant de l'inversion des 5gr,96 de sucre de canne.

$$-28^\circ{,}2 \times \frac{2 \times 2{,}89}{100} = -1^\circ{,}63$$

$$-28{,}2 \times \frac{2 \times 6{,}27}{100} = -3{,}54$$

Somme.... — 5,17

(1) 10cc de liqueur cupropotassique réduits par sucre interverti. 0gr,0525
Id. réduits par 1cc,8 de solution.
Id. réduits par 0cc,573 de solution intervertie...........

(2) Le pouvoir rotatoire du sucre interverti connu — 26 degrés à la température de 15 degrés, — 28°,2 à la température de 9 degrés.

[redacted]



Comme contrôle, dans 100 centimètres cubes de solution non intervertie on a dosé :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sucre de canne.... | $5^{gr},96$ à | $= +73^{\circ},8 \times \frac{2 \times 5,96}{100} =$ | $+8^{\circ},80$ |
| Sucre interverti... | 2,89 | déviation.......... | $-1,63$ |
| | | Déviation calculée... | $+7,17$ |
| | | Déviation observée... | $+7,2$ |

La dissolution, après l'inversion, ne renfermait donc pas de substances dextrogyres dont la déviation eût été capable de neutraliser la déviation occasionnée par le sucre interverti résultant de la modification du sucre non réducteur; en effet, en concentrant la solution, on obtint un sirop dans lequel on ne put découvrir ni dextrine, ni mannite. Après quelques semaines, on distinguait, dans le sirop, des cristaux de sucre.

Pour connaître leur teneur en sucre, on a épuisé 20 grammes de feuilles saines par l'eau. La dissolution traitée par le sous-acétate de plomb et l'acide sulfhydrique, a été réduite à un volume de 66 centimètres cubes renfermant les matières non précipitées par le sel de plomb appartenant aux 20 grammes de feuilles. Dans les 66 centimètres cubes de liquide on a dosé [1].

| | |
|---|---|
| Avant l'inversion, sucre réduct. | $0^{gr},216$ |
| Après l'inversion, id. | 0,619 |
| Sucre réducteur acquis... | 0,403 = sucre de canne. $0^{gr},383$ |

(1) $10^{cc}$ de Felhing réduits par sucre interverti................ $0^{gr},0525$
Id. réduits par $16^{cc}$ de solution = sucre réducteur.................................. 0,0525
Id. réduits par $5^{cc},6$ de solution intervertie = sucre réducteur........................ 0,0525

Dans 100 de feuilles :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sucre de canne.... | 1,915 | Rapport... | 1,8 |
| Sucre interverti.... | 1,080 | » ... | 1,0 |
| | 2,995 | | |

*Dosage des sucres dans les feuilles du tilleul qui avait été atteint de miellée en* 1869.

Depuis 1869, la miellée n'avait pas reparu sur ce tilleul; cette année, 1871, on a dosé les sucres dans des feuilles cueillies le 5 août.

| | |
|---|---|
| On a fait passer les matières solubles de 50 grammes de feuilles fraîches dans 227 grammes d'eau... | 227cc (1) |
| L'eau constitutionnelle des feuilles étant........ | 17 |
| Eau totale.............. | 244 |

La solution a été décolorée par le sous-acétate de plomb.

Dans les 244 centimètres cubes de solution, on a dosé (2) :

| | | |
|---|---|---|
| Avant l'inversion, sucre réducteur............. | gr 0,4257 | |
| Après l'inversion........ | 2,2750 | |
| Sucre réduit ou acquis... | 1,8493 = sucre de canne.. | 1gr,757 |

Dans 100 de feuilles :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sucre de canne..... | gr 3,514 | Rapport... | 4,12 |
| Sucre interverti..... | 0,852 | » ... | 1, » |
| | 4,366 | | |

(1) Les feuilles séchées à l'étuve ont laissé 0,34 de matières fixes.

(2) 10cc de liqueur de Felhing décolorés par sucre interverti.... 0,0525
5cc id. décolorés par 16cc de solution = sucre réducteur........... 0,0262
10cc id. décolorés par 6cc de solution intervertie = sucre réducteur...... 0,0525





*Dosage des sucres dans les feuilles d'un tilleul sain, cueillies le 30 septembre 1871.*

On a fait passer les matières solubles de 44 grammes de feuilles dans 179 grammes d'eau, y compris l'eau constitutionnelle.

Dans le liquide, après traitement par le sous-acétate de plomb, on a dosé :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Avant l'inversion, sucre interverti | 0gr,395 (1) | | |
| Après l'inversion | 1,426 | | |
| Sucre réducteur acquis | 1,031 | = sucre de canne | 0gr,979 |

Dans 100 de feuilles :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sucre de canne | 2gr,225 | Rapport | 4 1/2 |
| Sucre interverti | 0,898 | » | 1 |
| | 3,123 | | |

*Résumé des dosages sur des feuilles saines.*

Feuilles du tilleul atteint de miellée en 1869, dans 100 de feuilles fraîches.

En 1871, sur les feuilles saines, on a dosé :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sucre de canne | 3gr,514 | Rapport | 4,1 |
| Sucre interverti | 0,852 | » | 1,» |
| | 4,366 | | |

(1) $10^{cc}$ de liqueur cupropotassique réduits par sucre intervert.. 0,0526
Id. réduits par $23^{cc},8$ de dissolution....................
Id. réduits par $6^{cc},6$ de dissolution intervertie........

Feuilles du tilleul sain en 1869, on a dosé :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sucre de canne..... | gr 1,915 | Rapport... | 1,8 |
| Sucre interverti..... | 1,080 | » ... | 1,» |
| | 2,995 | | |

La proportion de matières sucrées dans les feuilles saines du tilleul atteint de miellée en 1869, et celle du tilleul qui, la même année, avait échappé à la maladie, est assez notable; peut-être cette différence est-elle due à ce que les deux arbres n'appartiennent pas à la même variété, le tilleul ayant porté de la miellée possédant des feuilles plus larges que le tilleul de la forêt. On a vu que, en 1869, le 22 juillet, 1 mètre carré de feuilles était recouvert par 26gr,71 de matières sucrées mêlées à de la dextrine.

| | Sucre. | Sucre interverti. | Dextrine. | |
|---|---|---|---|---|
| En 1871, 1 mètre carré de feuilles saines détachées du même arbre pesait 101gr,5, et contenait, d'après les dosages.............. | gr 3,57 | gr 0,86 | gr 0,00 | = gr 4,43 |
| Sur 1 mètre carré de feuilles, en 1869, la miellée recueillie renfermait....... .... | 13,89 | 7,21 | 5,61 | = 26,71 |
| Différences..... | 10,32 | 6,35 | 5,61 | = 22,28 |

L'accumulation de la matière sucrée exsudée par les feuilles malades est donc considérable, et, de plus, l'on constate dans cette matière une substance, la dextrine, qui n'existe pas dans les feuilles saines.

D'après des mesures prises sur un arbre du même âge et du même port, les feuilles du tilleul malade pouvaient présenter une surface de 240 mètres carrés, soit 120 mètres carrés, puisque l'exsudation ne s'est manifestée que sur un seul côté du limbe. Il en résulte que, le 22 juillet 1869, le

[redacted]



tilleul aurait porté 2 à 3 kilogrammes de miellée sèche, et, déduction faite des matières éliminées par l'intervention du sous-acétate de plomb.

Dans les conditions normales de la végétation, les sucres élaborés par les feuilles, sous l'influeuce de la lumière et de la chaleur, pénètrent dans l'organisme de la plante avec la séve descendante. Dans l'état anormal qui détermine la formation de la miellée, les matières sucrées sont accumulées à la surface supérieure des feuilles, soit parce qu'elles sont produites en fortes quantités, soit parce que le mouvement de la séve est interrompu ou ralenti par la viscosité résultant de la présence de la dextrine.

La miellée ne saurait être uniquement attribuée aux influences météorologiques, à des étés chauds et secs, ainsi qu'on l'a prétendu. Sans doute, le tilleul du Liebfrauenberg a secrété en abondance des matières sucrées, dans une année où il y a eu des périodes de très-fortes chaleurs accompagnées de grandes sécheresses, mais il ne faut pas perdre de vue qu'un seul arbre fut atteint de la maladie, et que, à peu de distance, se trouvaient des tilleuls parfaitement sains.

On a prétendu que des pucerons, après avoir puisé la miellée dans le parenchyme, la répartissent ensuite, en la rendant à peine modifiée; c'est, contrairement aux résultats de l'analyse, lui assigner une composition semblable à celle du suc des feuilles. Enfin, on accorde à certains insectes la faculté de provoquer la production de la manne.

Ainsi, c'est à la piqûre d'un *Cocus* sur les feuilles du *Tamarix mannifera* que MM. Ehrenberg et Hemprich attribuent la formation de la manne, que l'on trouve encore de nos jours dans les montagnes du Sinaï. « La manne tombe sur la terre des régions de l'air (c'est-à-dire du sommet d'un arbrisseau et non du ciel). Les Arabes l'appellent *man*. Les Arabes indigènes et les moines grecs la recueillent et la mangent sur du pain en guise de miel. Je l'ai vue tomber

de l'arbre, je l'ai recueillie, dessinée, apportée moi-même à Berlin avec la plante et les restes de l'insecte. Cette manne découle du *Tamarix mannifera* (Ehrenberg). De même qu'un grand nombre d'autres mannes, elle se produit sous l'influence de la piqûre d'un insecte : c'est, dans le cas présent, le *Coccus manniparus* [H. et Ehr.] ([1]). »

La manne du Liebfrauenberg n'aurait pas alors la même origine que la manne du Sinaï, bien qu'elle ait la même composition. Lors de son apparition sur le tilleul, on ne remarqua pas d'insectes; ce fut plus tard que l'on vit quelques pucerons englués sur un certain nombre de feuilles. J'ai dit d'ailleurs, au commencement de ce Mémoire, qu'après avoir lavé l'extrémité d'une branche, on avait vu surgir, peu à peu, des points gluants, d'abord à peine perceptibles, augmentant chaque jour, jusqu'à recouvrir entièrement une des faces de la feuille. Cette extension lente et progressive de la miellée s'accomplissait évidemment sans le concours des pucerons, qui n'arrivèrent qu'ensuite, comme les mouches, comme les abeilles, pour se nourrir de la sécrétion sucrée ou pour la butiner.

---

([1]) Citation de M. Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 83. M. Berthelot commence son Mémoire sur la manne du Sinaï par ce passage (*Liber Exodi*, cap. XVI) :

« Ils partirent d'Elim, et le peuple des fils d'Israël vint au désert de Sin, entre Elim et Sinaï, et toute la multitude des fils d'Israël murmura contre Moïse et Aaron; et les fils d'Israël leur dirent : « Pourquoi nous avez-vous » conduits dans ce désert pour faire périr de faim toute cette multitude? » Or Dieu dit à Moïse : « Voici que je ferai pleuvoir le pain du ciel... » et on vit apparaître dans le désert une substance menue et comme pilée, semblable à de la gelée blanche. A cette vue, les fils d'Israël se dirent les uns aux autres : « *Manhu?* » ce qui signifie : « Qu'est-ce cela? » Et la maison d'Israël appela cette substance *Man*. Son goût était pareil à celui du miel. Or les fils d'Israël mangèrent la manne pendant quarante ans. Ils s'en nourrirent jusqu'à ce qu'ils fussent parvenus aux frontières de la terre de Chanaan. »

[redacted]



# RECHERCHES DE STATIQUE CHIMIQUE AU SUJET DU CHLORURE ET DU BROMURE D'ARGENT;

PAR M. J.-S. STAS,
Membre de l'Académie royale de Belgique.

## PREMIÈRE PARTIE.

### INTRODUCTION.

On le sait, l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure soluble à une solution d'un sel d'argent, ou, inversement, l'addition d'une solution d'un sel d'argent à une solution d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure produisent instantanément un précipité de chlorure d'argent. Mais il est moins connu qu'en opérant avec des liqueurs convenablement diluées; il arrive un *instant* où la solution argentifère précipite déjà à l'aide d'une solution décime d'argent, quoique l'addition d'un solution décime d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure soluble y produise encore un trouble de chlorure d'argent; un moment, aussi, où la solution d'acide chlorhydrique, ou d'un chlorure qui a reçu le sel d'argent, précipite déjà à l'aide d'une liqueur décime d'acide chlorhydrique, quoique la solution décime d'argent continue à y déterminer la formation du chlorure d'argent.

Lorsque l'instant est arrivé où ce phénomène anormal se produit, tant avec la solution diluée d'argent qu'à l'aide de la solution diluée d'acide chlorhydrique, l'expérience permet de constater certains faits identiques, quoique se présentant en sens opposé. Pour ne pas compliquer l'exposition et embarrasser l'intelligence de ces faits, je vais

supposer qu'on les observe sur une *solution d'un sel d'argent, précipitée par l'acide chlorhydrique.*

Je suppose donc que l'*instant* est arrivé où une solution argentifère employée précipite déjà à l'aide d'une solution décime d'argent, quoique une solution décime d'acide chlorhydrique continue à y occasionner un trouble de chlorure. Si, après chaque addition de la solution décime d'acide chlorhydrique, on partage en deux parties égales le liquide éclairci et si l'on ajoute alors à l'une des parties de deux à cinq gouttes, suivant le volume de liquide, de solution décime d'argent, et à l'autre un nombre égal de gouttes de solution décime d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure, on observe que le trouble produit dans les deux cas n'a pas la même intensité. Le trouble du liquide qui a reçu l'acide chlorhydrique est très-notablement plus grand que celui de la partie qui a reçu l'argent. A mesure que les additions successives de solution décime d'acide chlorhydrique précipitent du chlorure d'argent, on constate que le trouble produit par un volume donné de solution décime d'argent dans une moitié du liquide augmente, et que le trouble produit par un volume égal de solution décime d'acide chlorhydrique diminue. Par des additions très-ménagées de la liqueur décime acide, il se présente un *moment* où le liquide éclairci, partagé en deux portions égales, éprouve une opalescence d'une égale intensité, tant par la solution décime d'argent que par la solution décime d'acide chlorhydrique, ajoutées à volumes égaux ou en quantités équivalentes.

Cette limite étant atteinte, si l'on continue d'ajouter, petit à petit, de la solution décime d'acide et qu'on essaie chaque fois le liquide après qu'il s'est éclairci, on voit que les phénomènes de l'opalescence se présentent en sens opposé, c'est-à-dire que le liquide, partagé en deux parties égales, devient de plus en plus opalescent par la solution décime d'argent, et de moins en moins opalescent par l'addition de la solution décime d'acide, versées en quantités égales.

[redacted]



Enfin, le moment arrive où le liquide cesse de se troubler par la solution acide et devient fortement opalescent par la solution décime d'argent.

Tels sont les phénomènes produits lors de la précipitation ménagée d'une solution *diluée* d'un sel d'argent par une solution également diluée d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure alcalin.

Les solutions diluées d'acide bromhydrique et des bromures, de l'acide iodhydrique et des iodures, versées, *à la température ordinaire,* dans les solutions diluées des sels d'argent, se conduisent tout autrement. Si, après avoir précipité, à peu près, la totalité de l'argent en solution, on verse goutte à goutte, dans le liquide éclairci, une solution décime d'un de ces acides ou d'un bromure ou d'un iodure, jusqu'à ce que la dernière goutte ne produise plus de trouble, et si l'on annihile cette dernière goutte par une goutte de solution décime d'argent, dans ce cas, la liqueur obtenue, essayée, soit à l'aide de la solution décime d'argent, soit à l'aide de la solution d'acide bromhydrique ou d'un bromure, ou à l'aide de la solution décime d'acide iodhydrique ou d'un iodure, n'éprouve *absolument aucun trouble.*

L'ensemble des phénomènes que l'observation attentive permet de constater dans la précipitation des solutions diluées d'argent par l'acide chlorhydrique ou les chlorures ne se rencontre donc plus, lorsque, *à la température ordinaire,* on substitue à ces corps l'acide bromhydrique et les bromures et l'acide iodhydrique et les iodures, dont généralement on admet l'identité d'action sur les sels d'argent.

Gay-Lussac avait déjà observé [1] qu'*un liquide au titre,* c'est-à-dire privé de nitrate et de chlorure de sodium en solution, *louchit très-légèrement soit avec le nitrate soit avec le sel.* Néanmoins, il n'a pas tenu compte de son

---

(1) *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide;* par Gay Lussac. Paris, 1833; p. 19 (note).

observation dans les préceptes qu'il donne pour l'essai des matières d'argent.

Tous ceux qui se sont occupés de l'essai des matières d'argent par la voie humide, ou qui ont tenté l'application de cette méthode à la détermination des rapports proportionnels entre l'argent et les chlorures métalliques, ont constaté à la fois les phénomènes anormaux que je viens d'exposer brièvement, et les erreurs auxquelles conduisent les préceptes de Gay-Lussac, lorsqu'on les pratique tels que l'illustre chimiste français les a prescrits.

M. Mulder a soumis la méthode d'essai par la voie humide à un nouvel examen. Il a reconnu, ainsi que Gay-Lussac l'avait remarqué comme je viens de le dire, que, *dans des circonstances données*, un liquide, au sein duquel on a formé du chlorure d'argent, précipite à la fois par l'addition du nitrate d'argent et par le sel marin. Il a constaté de plus : que l'addition d'une solution décime d'argent à un liquide, dont on a précipité tout l'argent, à l'aide d'une solution décime de chlorure, détermine un nouveau précipité de chlorure, et inversement; que l'addition d'une solution décime d'un chlorure à un liquide dont on a précipité le chlore par une quantité strictement nécessaire de solution d'argent produit également une précipitation de chlorure d'argent. L'expérience lui a prouvé que la quantité de dissolution décime saline ou argentifère nécessaire pour passer d'une limite à l'autre est la même. M. Mulder a conclu nécessairement de cette observation, qu'en ajoutant à un essai porté à une des limites extrêmes la moitié seulement de la quantité nécessaire pour atteindre l'autre limite, on doit obtenir une liqueur dans laquelle les solutions décimes d'argent et de sel produiront des troubles également abondants de chlorure d'argent. Il a désigné l'état du liquide ainsi obtenu, sous le nom de *neutralité*. Il a trouvé que la température et l'état de concentration des liqueurs ont de l'influence sur les phénomènes observés.

[redacted]



D'après son expérience, l'erreur commise dans un essai fait sur *un gramme* d'argent avec *cent centimètres cubes* de solution normale de sel s'élève d'une limite extrême à l'autre limite extrême, à *un milligramme*, en opérant à la température de 16 degrés. L'écart serait donc d'après lui d'un *demi-milligramme,* en deçà et au delà, de la *neutralité.*

En cherchant à se rendre compte de la cause des phénomènes qu'il a observés, il a cru devoir l'attribuer à l'action dissolvante de l'azotate alcalin, formé par double décomposition, sur le chlorure d'argent. Ainsi, il considère l'azotate et le chlorure de sodium, et l'azotate d'argent, comme étant dans un état d'équilibre qui serait troublé par un excès de chlorure alcalin ou par un excès d'azotate d'argent.

A plusieurs reprises, j'ai soumis à une analyse minutieuse les phénomènes multiples que l'on peut observer lors de l'action mutuelle des solutions diluées d'argent et des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, ou des chlorures, bromures et iodures alcalins.

Tantôt, j'avais pour but d'étudier la cause des faits anormaux, présentés par l'acide chlorhydrique et les chlorures; tantôt, je voulais mesurer la limite d'erreur que comporte une détermination du rapport proportionnel entre l'argent et les chlorures, ou un essai d'argent par la voie humide, tel qu'il est exécuté dans les hôtels des monnaies.

Avant d'exposer brièvement les recherches fort délicates, auxquelles je me suis livré pour résoudre ces questions, je crois devoir résumer en quelques mots leurs résultats, afin d'en faciliter, à la fois, l'intelligence et l'exposé.

Gay-Lussac a admis, avec la généralité des chimistes de son temps, que le chlorure d'argent est « tout à fait insoluble dans l'eau et même dans les acides » [1]. C'est en

---

[1] *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide, etc.*, p. 10.

effet sur cette croyance qu'il a fondé sa méthode de la voie humide. Or, le chlorure d'argent n'est pas insoluble dans tous les cas; celui qui se produit à la température ordinaire, par double décomposition, n'est pas absolument insoluble dans l'eau pure ou dans l'eau acide froides. La solubilité du chlorure d'argent est variable; elle est fonction des états physiques qu'il présente, et, pour un même état, elle varie avec la température. Le chlorure d'argent existe :

*a* à l'état gélatineux;
*b* à l'état caséeux, floconneux :
*c* à l'état pulvérulent;
*d* à l'état grenu, écailleux, cristallin, fondu.

La solubilité dans l'eau du chlorure grenu, écailleux, cristallin, est nulle *à la température ordinaire*, ou du moins, elle est au-dessous de la limite à laquelle on peut découvrir l'argent dissous, limite que j'évalue à $\frac{1}{10000000}$. Cette solubilité est relativement fort grande dans l'eau bouillante et décroît par l'abaissement de température, à tel point qu'à 15 degrés, on peut la considérer comme nulle.

La solubilité dans l'eau pure est au maximum pour le chlorure caséeux qui prend naissance, par précipitation à froid, d'une solution d'argent suffisamment étendue; elle diminue ensuite, à mesure que les flocons, abandonnés à eux-mêmes, se contractent, ou qu'on les rend pulvérulents par une longue agitation avec l'eau pure, ou même avec de l'eau acidulée par l'acide azotique.

Une solution de chlorure d'argent floconneux ou pulvérulent, dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée par l'acide azotique, est précipitée à la fois par les solutions des sels d'argent et par les solutions d'acide chlorhydrique et des sels alcalins. Les quantités d'argent à l'état de sel et de chlore à l'état de chlorure, nécessaires pour précipiter le chlorure d'argent dissous, sont entre elles, exactement

[redacted]



dans le rapport des poids moléculaires des sels d'argent et des chlorures employés.

La quantité d'argent, et réciproquement, les quantités de chlorure nécessaires pour opérer la précipitation d'une unité d'argent ou de chlore, à l'état de chlorure floconneux ou pulvérulent dissous, sont entre elles comme *trois* est à *un*.

Les sels qui, lors de la double décomposition, se forment en même temps que le chlorure d'argent, n'interviennent en rien, pour rendre ce chlorure soluble dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée, contrairement à ce que M. Mulder et moi en avons pensé. La solubilité du chlorure est due, exclusivement, à l'action de l'eau dans certains cas, et à l'action de l'eau acidulée dans d'autres cas.

La présence de l'acide azotique dans l'eau n'augmente pas la solubilité du chlorure d'argent caséeux et floconneux, tandis que la solubilité du chlorure pulvérulent augmente proportionnellement avec la quantité d'acide azotique contenue dans l'eau.

La précipitation du chlorure d'argent floconneux ou pulvérulent de sa solution dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée, est due exclusivement à l'insolubilité de ce composé dans les liquides qui renferment, à l'état dissous, une quantité d'argent ou de chlore triple de celle qui existe dans le chlorure dissous.

Les solutions saturées de chlorure d'argent grenu sont précipitées également par les chlorures et par les sels d'argent dissous, et la précipitation d'une unité d'argent ou de chlore, à l'état de chlorure, exige également trois unités de chlore ou d'argent; mais l'élimination du chlorure d'argent grenu dissous n'est jamais complète, quelle que soit la quantité de chlore à l'état de chlorure, et d'argent à l'état de sel, ajoutée à la solution.

Ainsi, pour un état de saturation donné, il n'y a que les $\frac{6}{10}$ environ de la quantité dissoute qui puissent être pré-

cipités, et toutes les solutions au-dessous des $\frac{4}{10}$ de la saturation, ne sont pas troublées par les liqueurs d'argent ou de chlorure alcalin.

Les expériences qui ont été indispensables pour élucider ces questions ont été si nombreuses, qu'il m'a été impossible de les exécuter toutes moi-même. M. Arthur Nyst, essayeur, et M. Julien Cabilliauw, essayeur-adjoint à l'Administration des Monnaies, m'y ont aidé. Mais ces expériences ont été faites sous ma direction et en ma présence; la plupart, sinon toutes, ont été exécutées une première fois ou suffisamment vérifiées par moi. Je crois donc pouvoir dire qu'elles présentent toutes le même degré de confiance à mes yeux, et que si elles contiennent des faits inexacts, ce qui est probable pour des faits de cette nature, je dois assumer ma part de responsabilité des erreurs qui auraient été commises.

Il me reste à faire connaître l'ensemble de mes recherches, en commençant par quelques observations générales.

## I. — Observations générales.

### A. — *Des moyens employés pour éviter, pendant les expériences, l'altération du chlorure d'argent par la lumière.*

L'altérabilité bien connue du chlorure d'argent humide, sous l'influence de la lumière la plus diffuse, rend les investigations sur ce composé extrêmement difficiles. Les résultats auxquels on arrive sont entachés d'erreurs, si, pendant le maniement de ce corps, de la lumière blanche a pu intervenir un seul instant. Cette circonstance m'a déterminé à prendre les dispositions suivantes pour me soustraire à cette cause d'erreur. La croisée de la salle d'observation était munie de glaces jaunes tellement colorées, que le chlorure d'argent humide et le papier pénétré de chlorure

[redacted]



d'argent, employé par les photographes pour obtenir les positifs, pouvaient rester une heure, au moins, à la lumière directe transmise par ces glaces, sans éprouver une altération, appréciable *à la vue*, comparaison faite avec une partie du même chlorure et du même papier, conservés pendant le même temps, dans l'obscurité la plus complète.

Il s'en faut de beaucoup que, dans ces conditions, la lumière transmise soit entièrement dépourvue d'action chimique. On acquiert la preuve de ce fait par deux moyens distincts. Du bromure d'argent, obtenu à froid par double décomposition, après avoir été lavé à l'eau une *quinzaine* de fois dans l'obscurité la plus complète, par agitation et décantation, fournit avec l'eau, à une température comprise entre 6 et 30 degrés, un liquide dans lequel les solutions des sels d'argent ne produisent pas la moindre opalescence. Ce même bromure, agité pendant une demi-heure à la lumière transmise par ce verre jaune, produit un liquide qui perd sa limpidité absolue, sous l'influence des sels d'argent.

Du chlorure d'argent pulvérulent, dont la solubilité dans l'eau pure a été amenée vers la limite minima, celui qu'on se procure, par exemple, en agitant dans l'obscurité la plus complète, pendant les heures nécessaires, avec de l'eau renouvelée de douze à quinze fois, le chlorure caséeux ou floconneux, obtenu par une solution d'argent au centième, fournit une solution qui, sous l'unité de volume, produit des troubles d'égale intensité, tant avec les sels d'argent qu'avec les chlorures alcalins, employés en quantités équivalentes. Ce même chlorure pulvérulent, agité avec de l'eau pure, à la lumière transmise par le verre jaune, donne un liquide que les sels d'argent troublent, de plus en plus, et les chlorures, de moins en moins. En continuant l'agitation, pendant un temps suffisant, à la lumière jaune transmise par le verre, on arrive à constater : que les chlorures ne le rendent plus opalescent, tandis que l'opalescence pro-

duite par l'addition des sels d'argent s'élève environ au triple de ce qu'elle était avec la dissolution obtenue par l'eau, mise en contact avec le chlorure pulvérulent, dans l'obscurité complète

Avant d'être parvenu à constater avec certitude l'action chimique de la lumière que laisse passer le verre jaune d'une intensité colorante donnée, je suis arrivé souvent à des résultats erronés, contradictoires. Je dois l'avouer, j'ai perdu considérablement de temps à reprendre, sous des formes différentes, des recherches, simples en réalité, comme en apparence, mais d'une difficulté d'exécution extrême à cause des perturbations qu'apporte l'action chimique de la lumière que laisse encore passer l'espèce de verre jaune que j'ai dû employer pour y voir suffisamment. Ceux qui tenteront de reprendre ces expériences, soit pour les vérifier, soit pour les compléter, apprendront à leurs dépens de combien de précautions ils devront s'entourer, pour ne pas se tromper.

Des faits exposés, ci-dessus, je suis loin de conclure, qu'à l'aide du verre jaune, on ne puisse éteindre complétement l'action chimique de la lumière. Mais, les verres jaunes, qui ont réalisé ce résultat, ne laissaient plus passer *une lumière suffisante* pour l'observation des troubles minimes que j'avais à constater. J'ajoute que le verre jaune dont la couleur est assez intense, pour que la lumière qu'il laisse passer ne produise plus une altération du chlorure ou du bromure d'argent qui soit susceptible d'être constatée, à la vue et par comparaison, fournit une lumière dont le pouvoir éclairant n'est déjà plus suffisant, pour laisser apercevoir des *troubles limites*, ou pour permettre de juger avec *certitude*, du rapport de l'opalescence des liquides. Aussi, ai-je été obligé de recourir, dans ces derniers cas, à la lumière blanche, en y exposant les liquides à observer, après les avoir séparés du chlorure ou du bromure, ainsi que je le dirai plus loin.

[redacted]



Pour soustraire les chlorures et les bromures, au moment de leur production et pendant leur maniement, à l'action chimique de la lumière transmise par le verre jaune employé, j'ai couvert d'un store noir toutes les glaces jaunes de la croisée. Pour rendre les observations possibles, une surface carrée, de 20 centimètres de côté, était seule nue, à hauteur d'homme, à l'endroit même où les constatations devaient s'effectuer. Malgré cette précaution, tous les vases contenant du chlorure ou du bromure d'argent ont été entourés d'une double et quelquefois même d'une triple enveloppe de toile noire. Lorsque les dimensions des vases le permettaient, ils étaient enfermés dans des cylindres métalliques. Par surcroît de précautions, les vases destinés à être longtemps abandonnés au repos étaient placés, entourés de leurs enveloppes, dans une armoire obscure.

Pendant ces observations, les liquides limpides ont été seuls exposés à la lumière jaune; la partie des vases contenant du chlorure ou du bromure d'argent est restée, pendant tout ce temps, enveloppée de toiles noires pour les soustraire à l'action de la lumière jaune insuffisamment dépouillée d'action chimique. Malgré tous ces soins, à moins d'avoir acquis une grande habileté par des expériences très-souvent répétées, on est exposé à commettre des erreurs s'élevant à 5 et même à 10 pour 100, dans la détermination de la quantité d'argent ou de chlore qu'il faut, pour passer, d'une limite extrême à l'autre limite extrême, dans un essai d'argent, exécuté dans un demi-litre de liquide.

### B. — *Des moyens employés pour obtenir la limpidité des liquides qui doivent être soumis à l'essai.*

Lorsqu'il s'agit de faire naître des troubles et d'en mesurer l'intensité, l'exactitude des observations dépend né-

cessairement de la limpidité initiale des liquides sur lesquels on opère.

On le sait, l'agitation vive et répétée, pendant un temps convenable, rend limpide un liquide devenu laiteux par la précipitation du chlorure et du bromure d'argent. Quelques instants de repos suffisent pour que le chlorure et le bromure qui troublent le liquide changent d'état par l'agitation, et se déposent ensuite. J'ai eu constamment recours à ce moyen, lorsque les circonstances l'ont permis. Mais le chlorure d'argent, qui a été extrêmement divisé par une longue agitation avec l'eau seule, et même avec l'eau acide, et le chlorure de ce métal qui a été précipité de sa solution aqueuse par les sels d'argent ou les chlorures alcalins, restent fort longtemps en suspension. Dans ce cas, j'ai eu recours à la filtration, soit au travers d'une portion du même chlorure renfermée dans l'étranglement d'une partie du bec d'un entonnoir, soit au travers de l'asbeste. Ces deux moyens de filtration donnent seuls des résultats exacts. Les filtres du meilleur papier sont impropres à cet usage. En effet, le papier le mieux lavé à l'eau acidulée à l'acide azotique d'abord et à l'eau pure ensuite, retient de l'argent, lorsqu'on vient à y faire passer un liquide contenant du chlorure et de l'azotate d'argent dissous. C'est, à tel point, qu'on voit des liquides qui, après leur filtration, ne précipitent plus à l'aide d'une solution de chlorure alcalin, tandis qu'ils se troublaient sensiblement avant la filtration, et que les sels d'argent les troublent beaucoup plus qu'avant la filtration.

La filtration au travers du chlorure d'argent fournit des liquides parfaitement limpides. Cependant, ce mode présente l'inconvénient d'exiger une partie du chlorure avec lequel le liquide est en contact : or, dans le maniement de ce chlorure, on risque de l'altérer par l'action chimique de la lumière nécessaire pour s'éclairer. Il offre un autre défaut : c'est celui d'être trop lent. Cette lenteur est cause que le

[redacted]



liquide, après sa filtration, ne renferme pas autant de chlorure d'argent dissous, qu'avant d'avoir été soumis à l'action du filtre. En effet, une solution saturée de chlorure d'argent caséeux peut s'en dépouiller, si la filtration marche trop lentement. Je montrerai, plus loin, que cette altération spontanée est due à la présence du chlorure caséeux très-divisé, en suspension, qui, en se déposant, entraîne avec lui le chlorure dissous, à un état moins soluble, et *peut-être même* complétement insoluble.

Pour qu'un filtre d'asbeste remplisse les conditions voulues, il m'a fallu le disposer de la manière suivante.

D'abord, l'amiante, en fibres longues et flexibles, est soumis, avec de l'eau, à une longue, mais douce agitation, pour opérer la division des fibres; la bouillie, ainsi produite, est décantée dans une capsule de porcelaine, pour la séparer des parties non suffisamment désagrégées. Cette bouillie, après avoir reçu une quantité d'acide sulfurique, égale à 5 pour 100 environ du poids de l'asbeste employé, est chauffée de manière à volatiliser l'eau et ensuite tout l'acide sulfurique. Les chlorures et fluorures que l'amiante renferme sont transformés en sulfates. Après le refroidissement, l'amiante est lavé à l'eau pure, convenablement renouvelé, et agité de nouveau avec de l'eau, de manière à le transformer une seconde fois en bouillie assez épaisse.

Pour s'en servir comme filtre, une petite partie de cette bouillie est versée dans un entonnoir dont le bec est muni à son commencement d'une bourre de fils très-fins de platine servant de support. A défaut de fils fins de platine, on peut introduire dans le bec de l'entonnoir une boule faite avec une partie de la bouillie d'amiante convenablement exprimée. On fixe cette boule dans le bec en la comprimant très-légèrement entre les bouts plans de deux tiges de verre.

Après le repos et l'écoulement de l'eau, contenue dans la bouillie d'amiante versée sur la bourre de platine ou la

bourre d'amiante, ce système laisse passer rapidement des liquides très-limpides, pourvu que l'*agitation* des liqueurs à filtrer ait été *suffisante* et qu'on ait soin de les verser lentement sur les parois de l'entonnoir, de manière à ne pas soulever la couche d'amiante qui s'est feutrée par le passage et l'écoulement des premiers liquides.

Lorsque les liqueurs sont saturées de chlorure d'argent, et notamment de chlorure caséeux, il est nécessaire de laisser le bec de l'entonnoir toucher à la paroi du vase qui doit recevoir le liquide filtré. Cette précaution est indispensable pour maintenir le chlorure en solution. Le choc produit par des gouttes sur une solution saturée peut troubler la limpidité de celle-ci, en ramenant ce chlorure dissous à l'état de chlorure moins soluble ou complétement insoluble. L'influence du choc, sur le passage de certains corps, de l'état soluble à l'état insoluble, est du reste connue et a été parfaitement établie par M. Melsens, notamment dans ses *Recherches sur les matières albuminoïdes*.

C. — *De la qualité de l'eau nécessaire à la constatation des phénomènes qui se présentent avec le chlorure et le bromure d'argent.*

L'eau distillée ordinaire renferme presque toujours des matières organiques et des traces d'ammoniaque; leur élimination est indispensable, lorsqu'on veut arriver à des résultats exacts. Si, dans l'obscurité la plus complète, on vient à agiter pendant une demi-heure au moins, du chlorure d'argent sous la forme soluble, avec de l'eau contenant les traces des substances organiques qui passent à la distillation avec elles, ou qui s'y développent à la faveur des corpuscules organiques de l'air, ce liquide, après le repos, ne renferme pas la quantité de chlorure correspondante à la solubilité de celui-ci; il peut même arriver qu'il





n'en contienne aucune trace. En effet, l'acide chlorhydrique décime n'y produit qu'un trouble insignifiant, ou même n'en altère en aucune manière la limpidité. Au contraire, il renferme, dans ce cas, de l'acide chlorhydrique libre, et il précipite plus abondamment, par la liqueur décime d'argent, que ne le fait une solution de ce même chlorure dans l'eau pure.

L'eau privée d'ammoniaque est indispensable, lorsqu'on veut acquérir la certitude qu'à la température ordinaire le bromure d'argent est absolument insoluble dans l'eau. Elle ne l'est pas moins, lorsqu'on veut s'assurer que le chlorure d'argent peut exister sous la forme soluble et sous la forme insoluble dans l'eau froide; enfin, et surtout, s'il s'agit de constater qu'une solution aqueuse et froide de chlorure d'argent, pour laisser précipiter tout le chlorure qu'elle contient, exige des quantités de sels d'argent et de chlorures alcalins, qui sont entre elles dans les rapports moléculaires de ces corps, et exactement triples du poids moléculaire du chlorure d'argent.

L'eau, privée à la fois de matières organiques et d'ammoniaque, est également indispensable pour la préparation des liqueurs décimes *neutres* d'argent et des chlorures.

Une liqueur décime d'argent perd rapidement son titre, si elle est faite avec de l'eau contenant des matières organiques, lors même qu'elle est conservée dans l'obscurité la plus complète. Les liqueurs décimes faites avec de l'eau contenant de l'ammoniaque, mêlées en quantités équivalentes, conduiront à des résultats différents de ceux qu'on constate avec de l'eau pure.

Dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques et sur les poids atomiques,* j'ai indiqué le moyen de se procurer de l'eau dépouillée de toute trace de matière organique; il suffit de distiller l'eau ordinaire avec une certaine quantité de manganate très-alcalin de potassium. En redistillant sur du sulfate d'aluminium, l'eau

privée de matières organiques, on la dépouille des traces d'ammoniaque qu'elle peut contenir.

Toute l'eau employée aux expériences fondamentales consignées dans le présent travail, a été obtenue par ce double moyen.

D. — *De l'aspect sous lequel se présente le chlorure d'argent, lorsqu'à la température ordinaire, ou à une température élevée, il se précipite des liqueurs très-diluées.*

En déterminant, à la *température ordinaire*, la formation et la précipitation RAPIDE du chlorure d'argent, l'aspect de ce composé est identique, soit qu'il résulte d'une solution d'un sel d'argent précipitée par un chlorure, soit d'un chlorure dissous précipité par un sel d'argent, soit enfin d'une solution de chlorure d'argent précipitée par les sels d'argent ou par les chlorures. Les précipités formés dans ces trois cas paraissent caséeux, ternes, d'un *blanc bleuâtre* à la lumière diffuse, et d'un *blanc verdâtre* à la lumière jaune.

Il n'en est plus absolument de même de l'aspect du chlorure d'argent, éliminé *lentement* de sa solution par l'addition d'un sel d'argent. Observé à la lumière jaune, au lieu de paraître caséeux et terne, il est *brillant, cristallin* et complétement *incolore*. Il se produit toujours sous la forme cristalline et brillante, lorsqu'on laisse tomber, avec précaution, une liqueur décime d'argent, à la surface d'une solution, non saturée, de chlorure d'argent. L'apparition du précipité brillant est un caractère certain de l'état de dilution de la solution.

A une température, comprise entre 80 et 100 degrés, les faits se passent tout autrement. Dès que l'addition d'une liqueur décime d'argent ou d'un chlorure, à un liquide porté à 100 degrés, y détermine un précipité de chlorure,

[redacted]


celui-ci, vu à la lumière jaune, apparaît toujours *gris*, *opaque* et *grenu*. Il présente absolument le même aspect que le chlorure d'argent qui se dépose par le refroidissement d'une solution de ce corps, saturée à 100 degrés.

E. — *Du temps requis pour constater la formation et la précipitation du chlorure et du bromure d'argent floconneux.*

Il est généralement admis qu'il se précipite du chlorure ou du bromure d'argent, dès qu'une quantité pondérable d'un sel d'argent dissous est mise en présence d'une quantité pondérable d'un chlorure ou d'un bromure alcalins dissous, et réciproquement. Cependant, il n'en est pas ainsi dans tous les cas. La solubilité dans l'eau du chlorure d'argent formé à la température ordinaire permet au chlorure qui prend naissance par double décomposition, de rester complétement en solution, si la quantité du composé ainsi produit est inférieure à la limite de sa solubilité dans l'eau. Dans ce cas, si la solution est conservée au repos, le chlorure peut rester très-longtemps dissous et ne laisser apparaître aucun trouble, si ce n'est par suite de la transformation du chlorure de l'état soluble à un état moins soluble, ou par suite d'un abaissement de température. On observe un phénomène analogue pour des solutions aqueuses de chlorure d'argent mises en présence des sels d'argent ou d'un chlorure dissous.

On a vu plus haut que le chlorure d'argent est précipité de sa solution dans l'eau pure ou acide, tant par les sels d'argent que par les chlorures dissous. Pour que cette précipitation s'effectue *instantanément*, il suffit que la solution de chlorure d'argent soit saturée, et que les parties des liqueurs réagissantes soient toutes mises en contact d'une manière quelconque.

Il n'en est plus de même, lorsque la solution de chlorure

d'argent dans l'eau pure ou acide n'est pas saturée, ou bien qu'une partie du chlorure dissous a été précipitée par l'addition à la solution d'un sel d'argent ou d'un chlorure. Dans ces conditions, le trouble qui résulte de l'élimination du chlorure d'argent tarde d'autant plus à paraître que le liquide est plus appauvri en chlorure dissous. Aussi, en versant avec ou sans précaution, à la surface d'une solution aqueuse de chlorure d'argent non saturée, une solution décime d'argent ou d'un chlorure, le précipité, qui doit en être la conséquence, peut se faire attendre depuis *une* jusqu'à *trente-cinq* et même *quarante-cinq minutes,* suivant la richesse ou la dilution de la solution.

Lorsqu'on veut constater la présence ou l'absence du chlorure d'argent en solution, il est donc nécessaire d'attendre un temps convenable avant de conclure.

A liquide égal, une solution décime d'argent détermine l'élimination du chlorure d'argent dans un temps beaucoup plus court que la solution décime d'un chlorure alcalin ou de l'acide chlorhydrique.

*Sous l'influence de l'agitation,* une solution de chlorure d'argent non saturée est troublée instantanément par l'addition d'une liqueur décime d'un sel d'argent ou d'un chlorure. Les solutions des sels d'argent et de bromures alcalins, portées par dilution, vers la limite à laquelle la présence de l'argent et du brome dissous peut encore être constatée par la précipitation du bromure d'argent, ne se troublent pas immédiatement par le simple contact des matières réagissantes. Lorsque le liquide est maintenu au repos, il faut de une à cinq minutes pour avoir la certitude de la présence de l'argent ou du brome; mais le même liquide soumis à une *agitation vive* devient instantanément opalescent.

[redacted]



## II. — Des états physiques du chlorure d'argent.

### A. — *Du chlorure d'argent à l'état caséeux.*

Le chlorure caséeux se forme toujours, lorsqu'à une température comprise entre zéro et 35 degrés, on précipite une solution d'un sel d'argent contenant de $\frac{1}{2}$ à 1 pour 100 de ce métal, par de l'acide chlorhydrique ou par un chlorure dissous.

Pour obtenir celui qui a servi aux observations que je vais exposer, 15 grammes d'argent pur, introduits dans un flacon bouché à l'émeri, ont été dissous dans 45 grammes d'acide azotique. Après la dissolution, le vase a été placé dans de la neige, et la solution a été diluée, à l'aide de 1 litre et $\frac{1}{2}$ d'eau à zéro. D'un autre côté, on a introduit dans un flacon bouché à l'émeri de 4 litres de capacité, placé également dans de la neige, 1 $\frac{1}{2}$ litre d'une liqueur normale d'acide chlorhydrique exactement titrée, pour que son contenu en chlore suffise à transformer les 15 grammes d'argent en chlorure, sans laisser ni argent, ni acide chlorhydrique libres, après la double décomposition.

Lorsque la liqueur normale acide eut séjourné pendant deux heures dans la neige, j'y ai versé lentement la solution d'argent en agitant tranquillement. Les flocons épais produits s'étant déposés, j'ai décanté le liquide surnageant dans le vase ayant contenu la solution d'argent, j'ai reporté ensuite le liquide sur les flocons, et j'ai répété avec précaution ces opérations, de manière à être certain que l'argent et le chlore employés fussent intégralement transformés en chlorure.

Ayant reconnu, plus tard, que la présence de l'acide azotique libre facilite la transformation du chlorure d'argent de l'état soluble à un état moins soluble, j'ai repris ces opérations, en substituant, d'un côté, à une solution d'ar-

gent dans un excès d'acide azotique, une solution faite avec de l'azotate d'argent fondu, et, d'un autre côté, à une liqueur normale d'acide chlorhydrique, une solution normale de chlorure d'ammonium. L'azotate et le chlorure étaient pris dans le rapport exact de leurs poids moléculaires, et dissous chacun dans de l'eau à zéro, de manière à obtenir des liquides à un état de dilution double de celle qui est employée dans l'essai par la voie humide.

Les flocons, produits par le mélange de ces deux liquides, étaient plus translucides, plus *visqueux* que ceux qui prennent naissance dans une liqueur acide; mais, au bout de très-peu de temps, en s'agglutinant, ils ont pris un aspect semblable, sinon identique, à celui des flocons formés au sein d'une liqueur acide.

Le chlorure d'argent caséeux, caillebotté, abandonné à lui-même, au sein du liquide qui lui a donné naissance, ou sous l'eau pure, s'agglutine et finit par se transformer, à la longue, en une masse compacte volumineuse, plus ou moins plastique, qui peut se conserver intacte, pendant des mois entiers.

Avant de s'être agglutiné, le chlorure caséeux peut toujours être divisé, par une douce agitation avec de l'eau, *en reproduisant les flocons qui lui ont donné naissance*; après l'agglomération, son agitation avec l'eau le pelotonne souvent en produisant des grumeaux, ou plutôt des fragments compacts très-cohérents. Ces flocons, on le sait, jouissent, à un haut degré, de la faculté d'éclaircir, sous l'influence d'une agitation méthodique, les liquides rendus laiteux par du chlorure précipité. En réalisant cet effet, les flocons ne se défont qu'à la longue; les fragments provenant de la destruction d'une masse agglutinée possèdent la même propriété, mais à un degré infiniment moindre et en éclaircissant les liquides, ils se désagrègent en laissant longtemps en suspension du chlorure pulvérulent.

Je suis porté à croire que la différence qu'on remarque

[redacted]



quelquefois, dans le temps nécessaire pour obtenir que certains essais d'argent s'éclaircissent par l'agitation, provient uniquement du changement qui s'est opéré dans l'état physique du chlorure, qui, je le répète, doit être floconneux, pour réaliser convenablement son effet.

Le chlorure caséeux, à l'état de flocons ou à l'état de masse agglutinée, plastique, abandonné à lui-même dans l'air sec, se contracte au point de diminuer plusieurs fois de volume. Il durcit ainsi très-fortement. Lorsque sa contraction à froid est complétement opérée, si l'on vient à chauffer jusqu'à 200 degrés la masse blanche et opaque, ainsi produite, elle durcit de nouveau et devient lourde et aussi cohérente que le chlorure qui a été fondu.

De tous les états que prend le chlorure d'argent, c'est sous la forme caséeuse, floconneuse, qu'il est le plus rapidement altérable par la lumière.

### B. — *Du chlorure d'argent à l'état pulvérulent.*

En agitant le chlorure floconneux avec de l'eau pure et en ayant soin de changer l'eau, à mesure qu'elle se sature de chlorure, on s'aperçoit bientôt que les flocons en se défaisant, produisent une poudre qui reste, de plus en plus longtemps, sans se déposer par le repos, et qui perd en même temps, de plus en plus, la faculté de s'agglutiner. Lorsque l'eau a été suffisamment renouvelée et l'agitation assez prolongée, il arrive un instant où l'eau devient laiteuse par son contact avec le chlorure qui s'y délaye, et où elle la trouble à l'égal d'un précipité de chlorure qu'on aurait produit immédiatement par double décomposition.

Parvenu à cet état, le chlorure ne se sépare du liquide que bien à la longue; il faut quelquefois vingt-quatre et même quarante-huit heures, pour qu'un liquide devenu laiteux par du chlorure délayé s'éclaircisse complétement par le repos.

Le délayement du chlorure sous l'influence de l'eau et de l'agitation ne se produit pas constamment. Lorsqu'il a lieu, il ne s'opère pas toujours dans le même temps; le phénomène dépend, à la fois, du volume de l'eau, de l'espace libre dans le vase contenant le liquide, et du mode d'agitation employé. En opérant avec un volume apparent d'eau double de celui du chlorure, et dans un espace vide triple, ce résultat se réalise généralement du dixième au quinzième lavage, en agitant chaque fois le tout vivement *pendant quinze à vingt minutes.* A l'aide de l'eau pure, il se produit beaucoup plus tôt qu'avec l'eau acidulée par l'acide azotique. Il arrive même, quelquefois, qu'avec l'eau acidulée, on ne parvient pas à délayer le chlorure.

Dans une expérience faite avec beaucoup de soin, sur du chlorure provenant de 15 grammes d'argent, le délayement n'a commencé qu'au dixième lavage, et après avoir exigé 950 centimètres cubes d'eau par environ 100 centimètres cubes à la fois. Il n'a été complet qu'au quinzième lavage après avoir exigé 1700 centimètres cubes d'eau pure.

A mesure que les flocons se divisent par l'agitation, ils perdent la faculté de s'agglutiner par le repos et d'éclaircir les liquides laiteux. Arrivé à la limite extrême de sa division, le chlorure pulvérulent produit, abandonné à lui-même, au sein de l'eau pure ou acide, ne s'agglutine plus du tout; il n'éclaircit guère, par l'agitation, les liquides rendus laiteux par du chlorure d'argent en suspension; seulement, ces liquides laiteux, après avoir été agités avec le chlorure pulvérulent, passent plus facilement limpides au travers des filtres, que par la simple agitation sans chlorure.

Le chlorure pulvérulent abandonné à lui-même, à l'air sec, perd son eau, en changeant relativement peu de volume. A l'état de siccité parfaite, il reste pulvérulent, le moindre attouchement le divise; sous l'influence d'une forte compression, ou bien d'une chaleur de 200 degrés, il

[redacted]



s'agglutine et se transforme, en se contractant, en une masse blanche, dure et sonore.

Le chlorure pulvérulent est d'un blanc mat à la lumière blanche diffuse; il est d'un blanc jaunâtre à la lumière jaune pure. La lumière diffuse l'altère rapidement, toutefois, incomparablement moins vite que le chlorure floconneux.

C. — *Du chlorure d'argent à l'état grenu, cristallisé.*

Le chlorure d'argent grenu se produit directement, lorsqu'on précipite très-lentement une solution *bouillante* d'un chlorure alcalin ou d'acide chlorhydrique par une solution également *bouillante* d'un sel d'argent, ou inversement; les dissolutions étant diluées au centième.

Les chlorures d'argent floconneux et pulvérulent passent rapidement à l'état grenu, sous l'influence combinée de l'eau et d'une température de 100 degrés. Ce passage commence à se faire vers 70 degrés, et s'accélère d'autant plus, qu'on approche davantage de 100 degrés.

Produit d'une manière directe ou par transformation d'un autre état, le chlorure présente l'aspect d'autant plus grenu que l'action de la chaleur et de l'eau a été entretenue plus longtemps. Les grains passent à l'état de fines écailles translucides, lorsqu'on laisse l'eau s'évaporer par l'ébullition; ils se transforment en cristaux translucides, d'un éclat diamantin, lorsqu'on les chauffe entre 100 et 125 degrés en vase clos, avec de l'eau, pendant plusieurs mois, et que chaque jour on laisse abaisser très-lentement la température. M. Henri Sainte-Claire Deville, en se servant de l'acide chlorhydrique dilué, a déjà prouvé que le chlorure d'argent amorphe cristallise dans ces conditions.

A la lumière diffuse, le chlorure d'argent grenu, écailleux ou cristallin, est d'un gris perlé; à la lumière jaune pure, il est d'un gris très-légèrement jaunâtre. A la température or-

[redacted]



dinaire, la lumière diffuse ne l'altère qu'à la longue. Sous l'eau, et à une température de 100 degrés, la lumière diffuse l'altère très-rapidement.

### D. — *Du chlorure d'argent à l'état gélatineux.*

Dans tout essai d'argent, quelles que soient les circonstances dans lesquelles il s'opère, il arrive un moment où l'addition de quelques gouttes, soit de liqueur décime saline, soit d'acide chlorhydrique ne produit plus instantanément de trouble de chlorure d'argent; il est nécessaire d'attendre, ainsi que je l'ai dit plus haut, de une à trente-cinq et même quarante-cinq minutes pour voir se précipiter du chlorure. Lorsqu'on fait un essai d'argent, non pas à la température ordinaire, mais entre 60 et 65 degrés, les troubles se forment plus rapidement. Après que le liquide a cessé de donner un précipité instantané par l'addition de la liqueur décime saline, et qu'on approche de la limite extrême saline, les gouttes de liqueur décime qu'on laisse tomber, alors, dans le liquide éclairci développent, après quelques moments d'attente, un précipité *gélatineux* qui, observé à la lumière jaune, est complétement transparent. Suivant la hauteur de chute des gouttes, cette gelée descend plus ou moins rapidement pour remonter ensuite.

Parvenue vers la surface du liquide, la gelée devient un trouble opaque, s'il y a encore sensiblement de chlorure à précipiter, ou disparaît dans le restant du liquide, dans le cas contraire.

Pourvu que la température d'une liqueur surnageant un essai soit comprise entre 60 et 65 degrés, et maintenue vers l'extrême limite saline, le chlorure gélatineux se reproduit indéfiniment, et rien n'est plus facile que de le faire naître, pourvu qu'on ait une grande habitude des essais à une température élevée.

A l'état gélatineux, le chlorure d'argent est d'une insta-

[redacted]



bilité extrême. Toutes les tentatives que j'ai faites pour le produire dans d'autres conditions, ou pour maintenir celui qui a été obtenu par le moyen que je viens d'indiquer, ont complétement échoué : de sorte qu'il m'a été impossible d'en étudier les propriétés.

## III. — De la solubilité du chlorure d'argent.

### *Recherches qualitatives.*

Avant d'être parvenu à me rendre compte de tous les faits que j'ai observés dans les recherches sur la solubilité du chlorure d'argent et sur les propriétés de sa solution, j'ai passé par d'assez longs tâtonnements, et j'ai constaté une foule de résultats contradictoires en apparence ou erronés en réalité. L'exposé des erreurs commises dans les recherches présente souvent un enseignement fort utile; mais, dans le cas actuel, cet exposé ne servirait qu'à compliquer sans profit le narré des faits trop nombreux déjà que j'ai à faire connaître. J'ajouterai que l'ordre dans lequel je vais les exposer n'est pas celui dans lequel je les ai étudiés : je l'ai préféré pour en faciliter l'intelligence.

### A. — *De la solubilité du chlorure d'argent caséeux.*

Le chlorure d'argent caséeux se dissout toutes les fois qu'il est mis en contact avec de l'eau pure à une température comprise entre zéro et 35 degrés. Ainsi que je l'établirai plus loin, sa solubilité s'élève de 11 à 15 dix millièmes de gramme par 100 grammes d'eau, de zéro à 20 degrés, soit de $\frac{1}{70000}$ à $\frac{1}{100000}$ du poids de l'eau. Il cesse de se dissoudre, lorsque ce liquide tient en solution, soit une quantité d'argent à l'état de sel, soit une quantité de chlore à l'état de chlorure ou d'acide chlorhydrique, *triples*

de l'argent ou du chlore contenus dans le chlorure que l'eau pure est susceptible de dissoudre.

La solution du chlorure caséeux s'effectue, naturellement, dans le liquide au sein duquel il a pris naissance, ou bien après avoir été séparé de l'eau mère. Tant que les flocons persistent, une douce agitation avec l'eau ou la filtration de l'eau au travers d'une couche épaisse du caillebot, suffisent pour donner une solution saturée de ce chlorure.

Pour mettre ces faits à l'abri de toute contestation, j'ai institué l'expérience suivante : j'ai déterminé, par double décomposition, la formation du chlorure d'argent, à l'aide de solutions diluées d'azotate d'argent et de chlorure d'ammonium, mêlées dans les rapports des poids moléculaires de ces composés, tels qu'ils résultent de mes anciens travaux et de nouvelles recherches inédites, mais qui seront bientôt, je l'espère, livrées à la publicité.

Dans ce but, j'ai pesé $9^{gr},99943$ d'argent, représentant 10 grammes de ce métal pesés dans le vide. Après avoir dissous l'argent dans l'acide azotique dilué, j'ai évaporé la solution, jusqu'à siccité, et j'ai fondu l'azotate dans le flacon même. Après le refroidissement du vase, j'y ai versé 1 litre d'eau pure. D'un autre côté, j'ai pesé $4^{gr},95623$ de chlorure d'ammonium pur, qui représentent $4^{gr},960$ de ce composé pesé dans le vide, que j'ai dissous également dans 1 litre d'eau pure. Les deux solutions, après avoir été portées dans une chambre obscure, ont été mêlées dans un troisième flacon de quatre litres. Après le mélange des deux liqueurs, le liquide surnageant le chlorure formé a été versé d'abord dans le flacon ayant contenu le chlorure d'ammonium, et ensuite de celui-ci dans le flacon ayant contenu le sel d'argent. Le liquide a été reporté, *cinq fois,* alternativement de l'un des deux flacons à l'autre. Après quoi, il a été versé sur le chlorure d'argent et agité lentement avec lui, jusqu'à ce qu'il fût devenu parfaitement limpide. Arrivé à cet état, il a été décanté dans le flacon au chlorure d'ammonium, et

[redacted]


de là dans le flacon à l'azotate d'argent. Le liquide étant devenu ainsi très-légèrement opalescent, a été reporté de nouveau sur le chlorure et secoué très-lentement avec lui, jusqu'à ce qu'il fût limpide, de nouveau.

Dans cet état, la liqueur surnageant le chorure a été décantée complétement, moitié dans le flacon au chlorure d'ammonium et moitié dans le flacon à l'azotate d'argent, et n'est plus devenue opalescente ni dans l'un, ni dans l'autre.

Une partie de cette liqueur limpide s'est troublée instantanément et très-fortement par une solution décime de chlorure d'ammonium. Le trouble a disparu par l'addition de l'ammoniaque et a reparu par quelques gouttes d'acide azotique. Le liquide laiteux abandonné à la lumière blanche, après s'être très-sensiblement teinté de bleu, a déposé des flocons bleus qui, par leur contact avec le sulfite cuivreux ammoniacal, ont laissé de l'argent métallique.

Une autre partie de la liqueur s'est instantanément et très-fortement troublée par une solution décime d'azotate d'argent. Le liquide laiteux, abandonné à lui-même à la lumière blanche, a déposé des flocons bleuâtres. Ces flocons, séparés de l'eau mère et lavés à l'eau pure, ont fourni de l'argent métallique par une solution de sulfite cuivreux ammoniacal, et laissé un liquide bleu. Ce liquide bleu, acidulé par l'acide azotique, a précipité par l'azotate d'argent des flocons blancs de chlorure d'argent.

Ainsi, l'eau mère, au sein de laquelle s'est formé du chlorure d'argent par double décomposition, renferme à la fois de l'argent et du chlore à l'état dissous.

M. Mulder, qui a déjà constaté le fait de la solubilité du chlorure d'argent dans la liqueur d'essai, l'attribue à l'action dissolvante de l'azotate alcalin, qui s'est produit en même temps que le chlorure d'argent. Avant de connaître les expériences de M. Mulder, j'ai cru à la même cause, ainsi que je l'ai dit dans mes *Recherches sur les rapports*

*réciproques des poids atomiques.* Des essais nombreux et parfaitement concordants m'ont donné la certitude que l'azotate alcalin qui se forme en même temps que le chlorure d'argent, n'est absolument pour rien dans le fait de la solution de la minime quantité de chlorure dans l'eau mère.

En effet, lorsqu'on produit du chlorure d'argent par double décomposition, en remplaçant les chlorures alcalins par l'acide chlorhydrique, du chlorure d'argent se dissout dans le liquide, tout l'argent et tout le chlore employés, étant unis à l'état de chlorure de ce métal. J'ai constaté ce fait avec toute certitude, ainsi que je l'établirai plus loin. D'ailleurs, l'expérience suivante montre en toute évidence que la solution du chlorure floconneux s'effectue exclusivement par l'eau.

Après avoir séparé de son eau mère interposée, avec tous les soins possibles, à l'aide d'un courant d'air lent, le chlorure d'argent floconneux produit dans l'essai ci-dessus, j'ai mis et tenu celui-ci en suspension pendant dix minutes dans cinq fois son volume apparent d'eau. Ayant ensuite laissé déposer les flocons, j'ai décanté l'eau de lavage et j'ai remplacé celle-ci par un volume égal d'eau pure. J'ai maintenu ainsi les flocons en suspension, pendant une journée entière, sans les désagréger et sans les rendre pulvérulents, et ils ont subi vingt lavages. Une partie de chaque eau de lavage, après avoir déposé le chlorure en suspension, a été filtrée au travers d'un filtre d'asbeste et essayée à part. Du premier au vingtième lavage, le liquide filtré s'est troublé avec une intensité qui m'a *paru* égale à celle de l'eau mère, tant par l'addition d'une solution décime de chlorure d'ammonium que par celle d'une solution décime d'azotate d'argent.

Le lavage terminé, j'ai versé une partie du chlorure, resté parfaitement floconneux, sur un filtre d'asbeste, et j'ai fait passer lentement de l'eau pure, au travers, jusqu'à ce que ce chlorure fût complétement agglutiné. Ce ré-

[redacted]



sultat ne s'est réalisé qu'au bout de six semaines à deux mois. Le liquide qui a passé, pendant tout ce temps essayé aux liqueurs décimes de chlorure d'ammonium et d'azotate d'argent, s'est conduit absolument comme l'eau mère dans laquelle le chlorure d'argent s'était produit, sauf toutefois, l'intensité des troubles, qui m'a paru aller constamment en diminuant.

Ainsi, la solubilité du chlorure d'argent floconneux est due à l'action exclusive de l'eau; l'azotate alcalin que l'eau renferme ou peut renfermer, en solution, n'en est pas la cause, et je démontrerai plus loin que l'acide azotique n'augmente point la solubilité du chlorure floconneux.

Une solution de chlorure d'argent floconneux dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée par l'acide azotique, faite à 15 degrés, se trouble fortement, lorsqu'on vient à la refroidir vers zéro. Dans cet état, vue à la lumière jaune, elle a une teinte légèrement verdâtre. L'opalescence disparaît, lorsqu'on la ramène de nouveau vers 15 degrés, preuve que si la solubilité du chlorure a diminué, ce n'est pas parce qu'il serait devenu insoluble dans le liquide.

### B. — *De la solubilité du chlorure d'argent pulvérulent.*

J'ai pris du chlorure d'argent floconneux lavé, comme il est dit plus haut, en le tenant en suspension dans l'eau pure à l'aide d'un courant d'air entretenu chaque fois, pendant une dizaine de minutes. Je l'ai fait agiter vivement à vingt reprises différentes, et chaque fois pendant quinze minutes, avec le double de son volume apparent d'eau, pour l'amener à l'état de division le plus avancé que j'ai pu réaliser; la liqueur surnageant le chlorure, abandonnée à elle-même, est restée laiteuse pendant des semaines entières.

J'ai filtré au travers de l'asbeste une partie de chacun des

liquides décantés, et tous, du premier au vingtième, se sont troublés, tant par la liqueur décime de chlorure que par la liqueur décime d'argent, et les liquides laiteux, ainsi produits, abandonnés à eux-mêmes, ont déposé du chlorure d'argent qui est devenu violet, sous l'influence de la lumière blanche.

Ainsi, nul doute que le chlorure d'argent, sous la forme pulvérulente, ne soit soluble dans l'eau pure, à la température ordinaire. Je démontrerai plus loin que cette solubilité est variable.

La présence de l'acide azotique dans l'eau en augmente le pouvoir dissolvant. Cette augmentation paraît proportionnelle à la quantité d'acide, sous l'unité de volume.

Une solution de chlorure pulvérulent dans l'eau, acidulée par l'acide azotique, se trouble par un abaissement de température, qui n'a pas besoin de dépasser 5 degrés.

### C. — *De la solubilité du chlorure d'argent grenu.*

Les faits relatifs aux conditions de solubilité et d'insolubilité du chlorure d'argent grenu ont été très-délicats à observer. En effet, j'ai été souvent induit en erreur, avant d'être parvenu à constater la part d'influence due à la lumière jaune incomplétement dépouillée d'action chimique sur les phénomènes étudiés.

J'en dirai autant des faits relatifs aux conditions dans lesquelles une solution de ce chlorure précipite ou ne précipite pas les liqueurs décimes.

J'ai exposé, plus haut, que le chlorure grenu prend naissance, lorsqu'on précipite une solution diluée et *bouillante* d'un sel d'argent par une solution également bouillante et diluée d'un chlorure alcalin ou d'acide chlorhydrique, ou bien lorsqu'on tient, pendant plusieurs heures, dans l'eau en ébullition, le chlorure d'argent floconneux ou pulvérulent.





Après avoir décanté l'eau mère bouillante, au sein de laquelle le chlorure grenu s'est formé, et après avoir remplacé celle-ci à dix reprises par de l'eau pure bouillante, de manière à dépouiller complétement ce chlorure de l'eau mère et de l'excès de sel d'argent ou de chlorure alcalin qui pourraient y être restés, on fait bouillir l'eau avec lui pendant quelques instants. Abandonné à lui-même, le liquide, rendu limpide par un repos suffisant à chaud, se trouble à mesure qu'il se refroidit.

Lorsque le refroidissement est complet, on trouve du chlorure d'argent grenu déposé. Si toutes les opérations s'effectuent dans l'*obscurité complète*, on peut faire disparaître, en entier, le chlorure employé et le retrouver, sans perte, au fond du vase dans lequel la solution a été abandonnée au refroidissement.

Le chlorure floconneux et le chlorure pulvérulent, parfaitement lavés, maintenus dans l'eau bouillante, suffisamment longtemps pour les ramener à l'état grenu, fournissent également un liquide qui, après s'être éclairci par un repos suffisant, étant abandonné au refroidissement, se trouble et dépose du chlorure d'argent. Le chlorure grenu, ainsi produit, se redissout, jusqu'à la dernière trace, dans l'eau bouillante, pourvu que le volume de l'eau soit suffisant. Par le refroidissement, la solution le dépose inaltéré.

Une solution bouillante, saturée de chlorure grenu, devient *très-fortement* laiteuse, tant par une solution décime d'un sel d'argent que par une solution de chlorure alcalin ou d'acide chlorhydrique, et produit ainsi du chlorure grenu d'argent. Mais, on ne parvient à précipiter ainsi que les $\frac{6}{10}$ environ de la quantité de chlorure dissous. Une solution de chlorure grenu, *bouillante ou non*, au-dessous des $\frac{4}{10}$ de sa saturation, ne précipite ni par la liqueur décime d'azotate d'argent, ni par la liqueur décime de chlorure d'ammonium. En effet, en ajoutant à une solution bouillante et saturée, deux fois son volume d'eau bouillante,

on obtient un liquide auquel on peut, à 100 degrés, ajouter indéfiniment des liqueurs décimes, sans produire le moindre trouble. Et de la même manière, on ne peut constater, dans l'eau en ébullition, ni la présence de l'argent, à l'aide d'un chlorure, ni la présence du chlore à l'aide d'un sel d'argent, si la quantité d'argent ou de chlorure en solution est très-sensiblement au-dessous des $\frac{4}{10}$ de celle que l'eau bouillante peut dissoudre, à l'état de chlorure d'argent.

Je démontrerai que : 1 litre d'eau bouillante dissout au minimum 25 milligrammes de chlorure d'argent; aussi, quoique l'eau froide contenant *un dixième* de milligramme d'argent par litre acquière une opalescence non équivoque par l'addition d'une quantité convenable de chlorure d'ammonium, ce sel ne trouble pas la transparence de l'eau bouillante renfermant par litre 5 milligrammes, c'est-à-dire cinquante fois plus d'argent dissous.

En abandonnant au refroidissement une solution de chlorure d'argent qui est au-dessous des $\frac{4}{10}$ de la saturation, elle se trouble, par l'addition de liqueurs décimes, dès qu'elle a atteint ou dépassé cet état de saturation; et généralement, elle se trouble spontanément, dès qu'elle a dépassé par l'abaissement de la température la limite de la saturation du liquide. Dans l'un et l'autre cas, il se dépose du chlorure d'argent grenu.

A ne considérer que les faits que je vais exposer, on doit regarder la solubilité du chlorure grenu, à une température comprise entre zéro et 15 degrés, comme étant placée à la limite ou même au-dessous de la limite à laquelle on peut constater la présence de l'argent, limite que j'assigne à $\frac{1}{10\,000\,000}$.

J'ai introduit dans un flacon bouché à l'émeri du chlorure fortement grenu, produit en faisant bouillir pendant quinze heures de l'eau en contact avec du chlorure rendu pulvérulent et séché ensuite à l'étuve. Après l'avoir lavé soigneusement, dans le flacon même, avec de l'eau pure, je l'ai

[redacted]



fait agiter, pendant une heure, avec de l'eau à 75 degrés. Au bout de ce temps, le flacon a été abandonné, pendant vingt-quatre heures, au repos; le liquide, qui n'était pas encore d'une limpidité parfaite, a été filtré au travers de l'asbeste.

Le liquide filtré n'a pas produit la moindre opalescence, par l'addition d'une liqueur décime d'azotate, ni par l'addition d'une liqueur décime de chlorure d'ammonium, et il ne s'est pas coloré visiblement par une solution aqueuse d'acide sulfhydrique.

En me plaçant dans l'obscurité complète, j'ai pu faire passer, goutte à goutte, tout un litre d'eau pure, d'un côté sur le chlorure d'argent grenu séché à l'étuve, et de l'autre sur du chlorure en écailles déposé d'une solution bouillante saturée, contenus dans l'étranglement du bec d'un grand entonnoir, sans dissoudre de l'un ou de l'autre, la moindre trace appréciable aux solutions décimes d'azotate d'argent ou de chlorure d'ammonium.

L'expérience suivante me semble démontrer, à la fois, la solubilité à chaud et l'insolubilité à froid, du chlorure d'argent grenu.

J'ai ajouté, dans l'obscurité complète, à 200 centimètres cubes d'eau pure, 3,80 centimètres cubes de solution décime d'argent *neutre*, et 3,80 centimètres cubes de solution décime de chlorure d'ammonium. Le liquide laiteux, après avoir été très-légèrement agité, a été divisé en deux parties.

La première moitié, introduite dans un tube d'essai, *entouré d'un cylindre métallique*, a été portée jusqu'à l'ébullition. Le liquide est devenu d'une limpidité parfaite. Abandonné au refroidissement, il s'est troublé immédiatement et assez fortement, vers 90 degrés, en acquérant une teinte grise. Le lendemain, il était complétement limpide, et avait déposé du chlorure d'argent grenu. Le liquide surnageant le précipité, essayé au chlorure d'ammonium décime, s'est montré absolument dépouillé d'argent; mais,

sous l'influence de quelques gouttes de solution décime d'azotate d'argent, il a perdu sa limpidité absolue. Le peu de temps qu'il avait fallu, pour constater à la lumière jaune, la précipitation du chlorure, vers 90 degrés, avait suffi pour en éliminer des traces de chlore.

L'autre moitié, introduite, comme la première, dans un tube d'essai, *entouré d'un cylindre métallique*, a été portée également à l'ébullition. Après avoir constaté très-rapidement que le liquide était complétement éclairci et l'entière solution du chlorure en suspension, j'ai fermé le cylindre métallique par un bouchon, et j'ai abandonné le tout dans l'obscurité à un refroidissement lent. Le lendemain, le liquide décanté du chlorure qui s'était précipité, a été divisé en deux parties : *l'une, essayée au chlorure d'ammonium décime, s'est montrée complétement dépouillée d'argent; l'autre, essayée à l'azotate d'argent décime, s'est montrée complétement dépouillée de chlore.*

J'ai répété, à plusieurs reprises, l'expérience indiquée ci-dessus, et, en me plaçant dans les mêmes conditions, je suis arrivé constamment au même résultat. Le chlorure d'argent grenu ou en écailles se dissout dans l'eau bouillante, et la solution bouillante et saturée, faite et refroidie dans l'obscurité complète, dépose le chlorure grenu dissous, sans retenir dans le liquide trace de chlore ou d'argent appréciables aux liqueurs décimes, à une température comprise entre zéro et 15 degrés.

Le chlorure grenu est donc soluble dans l'eau bouillante, *sans altération*, et paraît insoluble à la température moyenne de nos climats. Si de la lumière, pourvue d'action chimique, intervient, pendant un instant seulement, lors de la solution du chlorure ou pendant que sa précipitation s'effectue, le liquide, après avoir déposé le chlorure dissous, se montre, dans ce cas, complétement dépouillé d'argent, mais contient constamment des traces de chlore. La présence du chlore dans le liquide refroidi est tellement

[redacted]



constante alors, qu'on serait tenté de prendre le fait comme dépendant de la décomposition du chlorure par la chaleur, si l'expérience, exécutée dans l'obscurité absolue, ne démontrait pas que les traces de chlore qu'on constate dans le liquide, sont dues à l'action chimique de la lumière, qui est intervenue pendant l'observation.

Ainsi que je l'établirai plus loin, la présence de l'acide azotique dans l'eau augmente le pouvoir dissolvant de ce liquide pour le chlorure grenu. Toutefois, cette action n'est guère sensible à la température ordinaire, et elle ne devient bien appréciable qu'à une température dépassant 30 degrés. De 75 à 80 degrés, elle est très-forte déjà.

On a vu que le chlorure grenu, dissous dans l'eau bouillante et saturée, se sépare de sa solution, sous l'influence du refroidissement, au point qu'il est impossible de trouver dans le liquide, devenu limpide par un repos suffisant, des traces de chlore ou d'argent, à l'aide des liqueurs décimes. Ce fait n'est absolument vrai que pour les solutions bouillantes et saturées, qui se troublent instantanément par le moindre abaissement de température. Lorsqu'on opère sur un liquide qui n'est saturé qu'au dixième, et dont l'opalescence ne se produit guère que vers 36 ou 37 degrés, le liquide, devenu trouble, éclairci ensuite par un repos dans l'obscurité, retient en solution une partie du chlorure grenu. Il se trouble à la fois et également par les deux liqueurs décimes, très-faiblement à la vérité, mais cependant de manière à ne laisser aucun doute. D'un autre côté, j'ai constaté que le chlorure grenu que l'on précipite de sa solution bouillante, à l'aide d'une liqueur décime et qui n'a pas été maintenu ensuite pendant des heures, à 100 degrés, ainsi que celui qui se dépose par le refroidissement d'une solution bouillante saturée, mise en présence de l'eau très-froide, n'y sont pas absolument insolubles. En effet, lorsque après les avoir lavés longtemps, on les agite avec de l'eau glacée, on obtient un liquide qui perd

sa limpidité sous l'influence des liqueurs décimes; mais, je dois ajouter que le trouble produit ainsi, n'est point constant; il est souvent bien près de la limite à laquelle arrive le doute.

### D.— *De l'altération que subissent les solutions du chlorure d'argent floconneux ou pulvérulent.*

Les solutions aqueuses des chlorures floconneux ou pulvérulent d'argent ne sont stables qu'autant qu'elles sont parfaitement limpides, c'est-à-dire dépouillées du chlorure solide produit, à froid, par double décomposition de liqueurs très-diluées. Du moment que ces solutions sont *opalescentes*, par la présence d'un chlorure qui ne se précipite pas rapidement, elles s'altèrent, en laissant déposer le composé qu'elles tiennent en solution.

Pour me rendre compte des circonstances dans lesquelles les solutions de chlorure d'argent floconneux ou pulvérulent s'altèrent, et de l'influence que cette altération peut exercer sur les essais d'argent, tels qu'ils sont effectués actuellement, j'ai institué un grand nombre d'expériences, dont je vais citer les principales.

Deux demi-litres d'eau pure ont reçu l'un 50 centimètres cubes de solution décime de chlorure d'ammonium, et l'autre 50 centimètres cubes de solution décime d'azotate d'argent *parfaitement neutre*. J'ai réuni ensuite, dans l'obscurité complète les deux liqueurs et fait passer sucessivement le mélange d'un vase à l'autre, pour être certain de ne laisser échapper à la double décomposition aucune trace du chlorure d'ammonium et de l'azotate d'argent employés.

Dans l'obscurité la plus complète, 200 centimètres cubes du liquide trouble ont été introduits dans un flacon bouché à l'émeri, contenu dans un cylindre de métal fermé et

[redacted]



abandonnés ainsi à eux-mêmes dans une armoire obscure. Le liquide s'est éclairci spontanément au bout de trois jours, ce dont je me suis assuré, en soutirant dans l'obscurité une partie du liquide et en l'examinant ensuite à la lumière jaune.

Le liquide limpide décanté du chlorure d'argent déposé, essayé aux liqueurs décimes de chlorure d'ammonium et d'azotate d'argent, *s'est montré absolument privé de chlore et d'argent*. La liqueur, au sein de laquelle le chlorure d'argent a *été* formé par double décomposition, ne renfermait donc, après s'êtreé claircie spontanément, trace de ce composé en solution; au contraire, elle en a contenu beaucoup, lorsqu'elle a été abandonnée à elle-même, ainsi que l'expérience suivante va le démontrer.

Immédiatement après que les 200 centimètres cubes précédents furent abandonnés à eux-mêmes, dans l'obscurité complète, 600 centimètres cubes du même liquide trouble furent introduits dans un flacon bouché à l'émeri, contenu dans un cylindre métallique. On les soumit à l'agitation, pendant un temps suffisant pour opérer le changement d'état du *chlorure en suspension,* et pour rendre le liquide susceptible de passer limpide, au travers de l'asbeste.

300 centimètres cubes de ce liquide furent versés dans un entonnoir dont le bec contenait un tampon d'asbeste surmonté d'une couche épaisse d'asbeste feutré. Le liquide limpide, ainsi obtenu, essayé aux liqueurs décimes de chlorure d'ammonium et d'azotate d'argent, fut très-sensiblement troublé par l'une et par l'autre. Il contenait donc du chlorure d'argent en solution. On versa 200 centimètres cubes de ce liquide filtré, dans un flacon bouché à l'émeri, et on les abandonna à eux-mêmes dans l'obscurité. Au bout de *six semaines,* la solution se troublait, comme le premier jour, par l'addition des liqueurs décimes de chlorure d'ammonium et d'azotate d'argent, et n'avait pas encore déposé la moindre trace de chlorure d'argent. La

solution se conserve donc inaltérée, lorsqu'elle est séparée du chlorure formé en même temps qu'elle.

Le restant des 600 centimètres cubes du liquide agité a été abandonné à lui-même, dans un flacon bouché à l'émeri, renfermé dans un cylindre métallique. Le surlendemain, la couche supérieure du liquide était assez éclaircie pour être essayée aux liqueurs décimes. Cet essai a prouvé que le liquide se troublait encore par le chlorure d'ammonium et par l'azotate d'argent, mais cependant *moins fortement* que le liquide de l'essai ci-dessus, rendu limpide par la filtration. Le *troisième jour*, la couche de liquide, assez claire la veille, s'était spontanément troublée, et la partie inférieure du liquide, qui ne s'était pas encore éclaircie au même point que celle qui la recouvraît, était devenue également beaucoup plus trouble. Entre le huitième et le neuvième jour, la masse du liquide était d'une limpidité parfaite, de la surface jusqu'au fond du vase; mais on remarquait sur les parois de celui-ci un dépôt de chlorure d'une ténuité extrême et des stries dans ce dépôt, provenant de flocons qui s'y étaient attachés d'abord et qui étaient descendus ensuite. Une partie du liquide, essayé au chlorure d'ammonium, a perdu sa limpidité absolue; mais le trouble produit était à la limite au delà de laquelle le doute arrive; une autre partie du liquide est devenue sensiblement opalescente, sous l'influence de la liqueur décime d'argent. La différence entre l'effet produit par le chlorure d'ammonium et par le sel d'argent, sur le liquide limpide, provient sans doute de l'action de la lumière qui a altéré des traces de chlorure d'argent. En effet, pour pouvoir m'assurer journellement de l'état du liquide contenu dans le flacon, j'ai dû retirer celui-ci de son enveloppe métallique et l'exposer à la lumière jaune, imparfaitement dépouillée d'action chimique.

Ainsi, il est parfaitement établi qu'une solution de chlorure d'argent, faite à froid, se dépouille de ce composé

[redacted]



lorsqu'elle contient en suspension du chlorure produit en même temps qu'elle, ou bien du chlorure en petits flocons, provenant du changement d'état de celui-ci, sous l'influence d'une légère agitation. Il résulte même des observations que je ferai connaître plus loin, qu'il ne faut guère que deux heures pour que le chlorure passe de l'état soluble à l'état insoluble ou à un état incomparablement moins soluble, lorsque la solution contient en suspension du chlorure caséeux excessivement divisé et formé en même temps qu'elle. Dans cette condition, une solution renfermant jusqu'à 13 milligrammes par litre, peut s'en dépouiller complétement, dans un espace de temps ne dépassant pas deux heures. Dans ce cas, le chlorure, devenu insoluble, reste suspendu, en rendant le liquide plus opalescent qu'il ne l'était primitivement.

L'expérience m'a démontré, en outre, que toute solution de chlorure d'argent, faite à froid, abandonne spontanément ce composé à l'état insoluble, lorsqu'elle est ainsi en contact avec une quantité de liquide rendu opalescent par du chlorure caséeux, contenant la dixième partie seulement de celui qui est en solution. Seulement, le dépôt à l'état de chlorure insoluble se fait dans un temps d'autant plus long que le chlorure caséeux suspendu est à l'état de plus grande division et en quantité plus faible.

L'altération des solutions rendues opalescentes par du chlorure caséeux en suspension, s'effectue, lors même qu'elles se trouvent en contact avec du chlorure en gros flocons, ou à l'état pulvérulent et soluble. Pour acquérir la preuve de cette altération, il suffit d'abandonner dans l'obscurité une solution fortement opalescente dans un flacon où se trouve du chlorure floconneux. Lorsque le liquide est devenu limpide, on constate que les flocons de chlorure, ainsi que les parois du flacon, sont couverts d'une poussière de chlorure d'une ténuité extrême, et que le liquide qu'on décante avec précaution est presque complé-

tement dépouillé de chlorure en solution. Cette constatation effectuée, si l'on fait agiter, pendant quelques minutes, le liquide restant, avec le chlorure déposé au fond et qu'on le filtre ensuite au travers de l'asbeste, on obtient une solution qui précipite par les liqueurs décimes de chlorure d'ammonium et d'azotate, à l'égal d'une solution de chlorure caséeux agglutiné.

Enfin, des essais répétés m'ont prouvé que l'altération des solutions de chlorure d'argent, contenant du chlorure caséeux excessivement divisé en suspension, s'effectue également, lorsqu'elles renferment encore soit de l'azotate d'argent, soit du chlorure d'ammonium, ou de l'acide chlorhydrique; mais, dans l'un et l'autre de ces cas, l'élimination du chlorure dissous n'est jamais totale.

Ainsi, on doit admettre comme un fait acquis que, sous l'influence du chlorure d'argent, tel qu'il résulte de la double décomposition de liqueurs excessivement diluées, les solutions de ce chlorure dans l'eau pure s'altèrent de manière à déposer le chlorure qu'elles contenaient.

La présence de l'acide azotique dans l'eau, accélère très-sensiblement l'altération des solutions de chlorure d'argent, sous l'influence du chlorure caséeux en suspension; toutefois, dans ce cas, la précipitation n'est complète qu'autant que la température est très-basse, et que la quantité d'acide n'atteint et surtout ne dépasse pas le centième du volume du liquide.

Les expériences que j'ai tentées, pour me rendre compte de l'état de solubilité dans l'eau du chlorure d'argent qui se précipite de sa solution, ont conduit à des résultats contradictoires. Tantôt, il m'a paru presque aussi insoluble que le chlorure grenu déposé par le refroidissement d'une solution bouillante saturée, tantôt il m'a présenté la solubilité du chlorure pulvérulent. Du reste, le chlorure déposé est un mélange formé du chlorure qui était en suspension

[redacted]



et de celui qui était en solution, et les produits provenant de l'altération physique de chacun d'eux peuvent présenter des coefficients de solubilité différents.

## IV. — De la solubilité du chlorure d'argent.

### *Recherches quantitatives.*

Dans l'exposé qui précède, j'ai essayé de dégager, autant que possible, les faits, des recherches quantitatives. J'ai agi ainsi, afin de simplifier cet exposé.

Il me reste à faire connaître quelques-uns des nombreux essais que j'ai institués : 1° pour déterminer les quantités de chlorure d'argent, sous ses différents états, que l'eau pure ou acidulée à l'acide azotique ou à l'acide sulfurique est susceptible de dissoudre, 2° la quantité d'argent à l'état de sel et la quantité de chlore à l'état de chlorure ou d'acide chlorhydiqure, nécessaires pour précipiter le chlorure d'argent dissous ou pour en empêcher la solution, ce qui me semble être la même chose.

M. Mulder a trouvé qu'en opérant sur un gramme d'argent avec 100 centimètres cubes de solution normale de sel marin, il faut, à la température de 16 degrés, 1 milligramme d'argent pour aller de la limite extrême saline jusqu'à la limite extrême d'argent, et que la quantité de liqueur décime saline ou argentifère, nécessaire pour passer à ces limites, est la même. Mes recherches ont confirmé complétement les observations de M. Mulder, en ce qui concerne l'*égalité des quantités* de liqueur décime saline ou argentifère indispensable, pour passer dans un essai donné, aux limites extrêmes; mais, je suis arrivé à d'autres résultats, au sujet des quantités de solution décime qu'il faut à cet effet. Ainsi, j'ai trouvé que cette quantité peut s'élever, à la température de 16 degrés, au sextuple, et même au septuple de celle observée par M. Mulder, et

qu'elle peut descendre à zéro. Cette quantité dépend à la fois de l'état du chlorure d'argent et de l'état du liquide en contact avec lui, ainsi que je vais essayer de le prouver.

*Des moyens employés pour exécuter les déterminations de quantités.*

Ces recherches comprennent :

1° La détermination de la quantité de chlorure d'argent que l'eau pure ou l'eau acidulée est susceptible de dissoudre ;

2° La détermination de la quantité de liqueur décime saline ou argentifère indispensable, pour précipiter une quantité donnée de chlorure d'argent dissous ou pour en empêcher la solution.

On conçoit qu'on doit pouvoir arriver à ce résultat par deux méthodes distinctes :

*a.* En opérant sur des solutions, produites en saturant directement l'eau pure ou l'eau acidulée par des chlorures parfaitement lavés ;

*b.* En opérant sur les eaux mères, au sein desquelles les chlorures ont pris naissance.

PREMIÈRE MÉTHODE

POUR LES DÉTERMINATIONS DES QUANTITÉS.

Cette méthode consiste à précipiter, à l'aide d'une liqueur décime, le chlorure d'argent d'un volume donné de solution, à recueillir et à peser ce chlorure, enfin à rechercher les quantités de liqueur décime d'argent ou de chlorure d'ammonium indispensables pour opérer la précipitation totale du chlorure dissous.

[redacted]



### A. — *Solubilité du chlorure floconneux dans l'eau pure.*

1° 500 centimètres cubes d'eau, à 20 degrés, furent agités *lentement*, pendant une demi-heure, avec du chlorure d'argent en gros flocons, préalablement bien lavés. Après cinq minutes de repos, le liquide surnageant fut filtré au travers d'un filtre d'asbeste. A l'aide des moyens qui seront exposés plus loin, on s'est assuré que le liquide limpide acquérait la même opalescence, soit par la liqueur décime d'argent, soit par celle de chlorure d'ammonium, ajoutées en même quantité.

*a.* 100 centimètres cubes de ce liquide filtré et parfaitement limpide, introduits dans un vase à parois très-minces, reçurent quatre centimètres cubes de liqueur décime d'argent.

Le liquide devenu ainsi fortement opalescent fut abandonné à lui-même, jusqu'à ce qu'il fût complétement clair. Le liquide limpide fut décanté, jusqu'à la dernière goutte. Cette décantation totale est possible, à cause de la légère adhérence que contracte le chlorure avec le verre. Le vase fut séché à l'étuve et après avoir été abandonné au refroidissement, il fut placé sur le plateau d'une balance avec laquelle on pouvait déterminer son poids, à une approximation de $0^{gr},0001$. Comme tare, on prit un vase de même verre et de même capacité. L'équilibre stable étant établi, le vase fut enlevé et lavé à l'eau ammoniacale; après avoir été séché et refroidi, il fut replacé sur le plateau de la balance et y fut maintenu, jusqu'à ce que son poids fût de nouveau constant. Dans cet état, il a fallu $0^{gr},0014$ pour rétablir l'équilibre. Le poids du chlorure précipité, pour 100 centimètres cubes de cette solution, est donc $0^{gr},0014$, représentant $0^{gr},00105$ d'argent.

*b.* 100 centimètres cubes de la même solution de chlo-

rure d'argent furent précipités par 4 centimètres cubes de chlorure d'ammonium et déposèrent $0^{gr},00135$ de chlorure d'argent, représentant $0^{gr},00102$ de métal.

*c.* 100 centimètres cubes de la même solution de chlorure d'argent furent introduits dans un flacon d'essai d'argent, pour la détermination de la quantité de liqueur décime d'acide nécessaire à la précipitation complète du chlorure qui y était en solution. Des expériences préliminaires, ayant démontré que cette quantité est comprise entre 2 et 3 centimètres cubes pour un volume de 100 centimètres cubes de solution de chlorure floconneux, on ajouta 2 centimètres cubes de liqueur décime d'argent. Le liquide, devenu ainsi fortement opalescent, fut vivement agité, pendant quelques instants, afin de le rendre apte à passer limpide, à travers un filtre d'asbeste convenablement préparé. Une partie de ce liquide, filtré et limpide, fut reçue dans un tube d'essai de 20 centimètres de hauteur sur 2 à 3 centimètres de diamètre. A l'aide d'un tube exactement gradué qui, dans une position verticale, débite vingt gouttes par centimètre cube, on laissa tomber dans le liquide trois gouttes exploratrices de liqueur décime d'argent, en prenant la précaution d'amener le bec du tube gradué au plus près de la surface du liquide. La hauteur de chute des gouttes fut ainsi la moindre possible, et la liqueur décime, au lieu de descendre fort avant dans le liquide, se maintint dans une zone de 1 centimètre d'épaisseur, à partir de la surface.

Je l'ai déjà dit, dans ces conditions, suivant l'état de dilution du liquide, soit instantanément, soit au bout d'un nombre de minutes variable de une à vingt-cinq au moins, il se produit une zone opalescente qui se distingue parfaitement, pourvu qu'on place convenablement le tube éclairé, entre l'œil et une surface noircie et mate.

Dans l'essai en question, la zone opalescente s'est montrée instantanément, on a vidé le tube d'essai dans le fla-

[redacted]



con, et l'on a complété, jusqu'au demi-centimètre cube, l'addition de la liqueur décime. Après une agitation convenable, une nouvelle partie du liquide fut filtrée, en ayant la précaution de reporter dans le flacon la première moitié passée, et en n'opérant que sur la seconde pour y rechercher la présence du chlorure. Dans ce but, trois gouttes de liqueur décime y furent ajoutées. La zone opalescente s'étant formée au bout de quelques instants, on compléta jusqu'au quart de centimètre cube, soit cinq gouttes, l'addition de la liqueur décime. Après qu'on eut vidé le tube d'essai dans le flacon et agité le liquide, une nouvelle partie fut filtrée, en écartant encore la première moitié passée. Deux gouttes de liqueur décime ayant produit une zone opalescente, au bout de cinq minutes, on ajouta encore deux gouttes. La liqueur d'épreuve ayant été agitée avec le restant du liquide, on procéda à l'essai, après la filtration, à l'aide de deux gouttes qui y produisirent une très-légère opalescence après dix minutes d'attente. Deux gouttes de liqueur décime, dans le liquide agité et filtré, montrèrent encore une zone opalescente *excessivement*, faible, au bout de quinze minutes. Enfin, après nouvelle agitation et filtration, le liquide d'épreuve a conservé sa limpidité, malgré l'addition, d'abord de deux gouttes et ensuite de huit gouttes, de liqueur décime et attente d'une demiheure.

L'agitation du liquide et la filtration ont été faites dans l'obscurité. La quantité de liqueur décime d'argent, employée pour précipiter complétement le chlorure d'argent dissous, a donc été de 3 centimètres cubes et trois gouttes, représentant $0^{gr},0031 5$ d'argent.

*d.* 100 centimètres cubes de la solution précédente ont été introduits également dans un flacon d'essai d'argent, avec environ 1 gramme et demi du chlorure d'argent, qui avait servi à préparer la solution, et l'on procéda de la même manière qu'il est dit ci-dessus, à la détermination de

la quantité de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire pour précipiter le chlorure d'argent dissous. On eut recours à l'addition du chlorure d'argent floconneux au liquide, à cause de l'extrême difficulté qu'on éprouve, par la simple agitation d'une liqueur dont on a précipité, par le chlorure d'ammonium, le chlorure d'argent dissous, à obtenir un liquide susceptible de passer complétement limpide au travers d'un filtre d'asbeste. Sans une grande habitude, on réussit même difficilement avec la liqueur décime d'argent. On conçoit, du reste, que l'addition du chlorure d'argent au liquide ne change en rien les conditions de l'expérience; en effet, à température égale, la quantité de liqueur décime nécessaire, pour éliminer le chlorure dissous, dans un volume de solution donné, doit être la même que celle qu'il faut employer pour empêcher la solution de ce même chlorure d'argent dans le même volume d'eau.

La précipitation du chlorure d'argent en solution, par la liqueur décime du chlorure d'ammonium a été conduite absolument de la manière indiquée pour la liqueur décime d'argent. Le volume total de chlorure d'ammonium décime a été de 3 centimètres cubes et une goutte, représentant 0gr,305 d'argent, puisqu'à volume égal, les liqueurs décimes renferment des quantités d'argent et de chlorure d'ammonium, correspondant aux poids moléculaires de ces corps.

La quantité de chlorure d'argent, précipitée de 100 centimètres cubes, étant de 0gr,00140 à 0gr,00135, représentant de 0gr,00105 à 0gr,00102 d'argent; et les quantités de liqueurs décimes, nécessaires à cette précipitation, étant respectivement 0gr,00315 et 0gr,00305, il en résulte qu'elles sont entre elles, comme 100 : 299, soit :: 1 : 3.

2° *a*. On a opéré sur 100 centimètres cubes d'une solution limpide de chlorure d'argent, produite en agitant avec de l'eau une cinquantaine de grammes de chlorure em-

[redacted]



prunté aux témoins des essais d'argent et provenant par conséquent de l'argent pur. Ce chlorure, déjà assez divisé par l'agitation, avait été lavé par décantation, jusqu'à ce que toute trace d'acide eût disparu. La solution limpide, précipitée par 3 centimètres cubes de solution décime d'argent, déposa $0^{gr},0011$ de chlorure, soit $0^{gr},00086$ d'argent.

*b*. 100 centimètres cubes de la même solution ont exigé, pour se dépouiller complétement de tout chlorure dissous :

1° $2^{cc},60$ de liqueur décime d'argent;

2° $2^{cc},60$ de liqueur décime de chlorure d'ammonium,

Soit $0^{gr},0026$ d'argent.

La quantité de $0^{gr},00086$ d'argent contenue dans le chlorure précipité et la quantité $0^{gr},0026$ d'argent nécessaire pour effectuer la précipitation, sont entre elles :: 100 : 303 ou :: 1 : 3.

### B. — *Solubilité du chlorure floconneux dans l'eau acide.*

1° *a*. 100 centimètres cubes de solution saturée, à 17 degrés, de chlorure d'argent d'un essai fait avec une eau contenant 7 pour 100 de son volume d'acide azotique, à 32 degrés, furent précipités par 3 centimètres cubes de liqueur décime d'argent; ils ont fourni $0^{gr},00095$ de chlorure, soit $0^{gr},000715$ d'argent.

*b*. 100 centimètres cubes de la même solution ont exigé:

1° $2^{cc},20$ de liqueur décime d'azotate d'argent;

2° $2^{cc},20$ de liqueur décime de chlorure d'ammonium,

Soit $0^{gr},0022$ d'argent.

Or, $0^{gr},000715$ d'argent et $0^{gr},022$ sont entre eux :: 100 : 307 ou :: 1 : 3.

2° *a*. 100 centimètres cubes de solution saturée, à 17 degrés, de chlorure d'argent provenant d'un essai fait, en même temps et dans les mêmes conditions, avec la même

eau acide, précipités par 4 centimètres cubes de liqueur décime d'argent, ont déposé 0gr,00145 de chlorure, soit 0gr,00109 d'argent.

*b.* 100 centimètres cubes de la même solution ont exigé pour se dépouiller complétement du chlorure dissous :

1° 3cc,3 de liqueur décime d'azotate d'argent;

2° 3cc,3 de liqueur décime de chlorure d'ammonium,

Soit 0gr,0033 d'argent.

Or, 0gr,00109 argent du chlorure et la quantité 0gr,0033, nécessaire pour précipiter celui-ci, sont entre elles :: 100 : 302 ou :: 1 : 3.

C. — *Solubilité du chlorure pulvérulent dans l'eau.*

1° Le chlorure d'argent, provenant de la dissolution de 15 grammes de métal dans 45 grammes d'acide azotique, à 32 degrés, a été agité et lavé, avec environ *deux fois* son volume apparent d'eau glacée, tant que l'eau de lavage a rougi le tournesol. Pour réaliser ce résultat, il avait fallu renouveler dix fois l'eau. Le nombre de lavages a été porté à *vingt,* en agitant chaque fois le chlorure, avec environ le *double* de son volume d'eau.

Le liquide de la dernière agitation, après avoir déposé la majeure partie du chlorure en suspension, fut filtré. 100 centimètres cubes de ce liquide limpide, auxquels on ajouta 3 centimètres cubes de liqueur décime d'argent, déposèrent, après trois jours d'attente, 0gr,0005 de chlorure, représentant 0gr,000376 d'argent.

2° Le chlorure d'argent, provenant de la précipitation par un *litre* de liqueur normale d'acide chlorhydrique, d'une dissolution de 10 grammes d'argent dans 77 centimètres cubes d'acide azotique, à 32 degrés, fut agité dans un flacon de deux litres de capacité, jusqu'à ce que l'eau mère fût éclaircie. Le liquide surnageant reçut ensuite :

[redacted]



1° A *huit* reprises différentes, de la liqueur décime de chlorure d'ammonium;

2° A *onze* reprises différentes, de la liqueur décime d'azotate d'argent;

3° A *cinq* reprises différentes, de la liqueur décime de chlorure d'ammonium.

Après chaque addition de liqueur décime, le liquide, devenu opalescent, a été agité, jusqu'à ce qu'il fût de nouveau éclairci. Les additions de chaque liqueur décime ont été continuées, jusqu'à cessation complète de production d'une zone opalescente. On est allé ainsi, d'abord, à la limite extrême de la précipitation par la liqueur décime de chlorure d'ammonium; cette limite atteinte, on est allé à la limite extrême par la liqueur d'argent; enfin, par la reprise avec la liqueur décime de chlorure d'ammonium, on est retourné à la limite de cette liqueur.

A l'occasion de l'exposé de la seconde méthode de détermination de la quantité, je reviendrai sur cette expérience capitale qui a été exécutée dans deux flacons distincts, par deux personnes travaillant simultanément. Pour le moment, je me bornerai à dire que la limite extrême par la liqueur décime de chlorure étant atteinte, il a fallu, par 100 centimètres cubes d'eau mère, $3^{cc},8$ de liqueur décime d'argent, pour aller à l'extrême limite de ce métal, et que, réciproquement, de l'extrême limite de l'argent à l'extrême limite du chlorure d'ammonium, il a fallu également $3^{cc},8$ de cette dernière liqueur décime.

Ce résultat obtenu, on a ajouté, de nouveau, de la liqueur décime d'argent à l'eau mère, jusqu'à ce qu'elle produisît une opalescence d'une intensité égale, par l'addition de volumes égaux de liqueur décime d'argent ou de chlorure d'ammonium. Il a fallu $1^{cc},9$ de liqueur décime d'argent par 100 centimètres cubes de liquide, pour atteindre le résultat.

Le chlorure d'argent, qui avait éprouvé ces longues agi-

tations, fut abandonné, à lui-même, jusqu'au lendemain, au sein de l'eau mère renfermant du chlore et de l'argent dans les rapports du chlorure d'argent.

Le lendemain, les essais furent repris pour constater l'état de l'eau mère et celui du chlorure d'argent. On reconnut d'abord, que le liquide des deux flacons produisait une opalescence d'une égale intensité, par l'addition de volumes égaux des liqueurs décimes. On procéda, ensuite, à la détermination : 1° de la quantité de liqueur décime d'argent nécessaire, pour opérer la précipitation totale du chlorure d'argent dissous, dans le liquide du premier flacon; 2° de la quantité de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire, pour opérer la précipitation totale du chlorure d'argent dissous dans le liquide du second flacon. Il ne fallait de part et d'autre, par 100 centimètres cubes de liquide, que $0^{cc},8$ de liqueur décime, pour réaliser ce résultat, tandis que la veille $1^{cc},9$ avaient été nécessaires.

De part et d'autre, on s'assura de l'exactitude de cette détermination, en transformant l'azotate d'argent et le chlorure d'ammonium employés, en chlorure d'argent, et en ajoutant, à cet effet, par 100 centimètres cubes de liquide, dans l'un des flacons $0^{cc},8$ de liqueur décime de chlorure d'ammonium, et dans l'autre flacon $0^{cc},8$ de liqueur décime d'azotate d'argent. Les liquides, étant ainsi ramenés à leur état initial, on procéda de nouveau à la détermination de la quantité de liqueur décime nécessaire, pour porter à la limite extrême de chlorure d'ammonium le liquide qui avait été à la limite extrême de l'argent, et inversement, à la limite extrême de l'azotate d'argent, le liquide qui avait été à la limite extrême de chlorure d'ammonium.

On constata encore, de part et d'autre, que, par 100 centimètres cubes de liquide, il fallait $0^{cc},8$ de liqueur décime.

Du jour au lendemain, l'état de solubilité du chlorure d'argent, existant dans les deux flacons, avait donc changé, et d'une manière égale.

[redacted]



Les essais qui démontrent ce changement furent répétés, pendant quatre jours consécutifs, et donnèrent identiquement les mêmes résultats. Voulant m'assurer que le chlorure était arrivé à un état relativement stable, les flacons qui contenaient les essais ont été abandonnés à eux-mêmes, dans l'obscurité la plus complète pendant un septenaire; puis les expériences ayant été reprises, en opérant pendant trois jours consécutifs, on reconnut que le liquide de chaque flacon, pour se dépouiller complétement de chlorure d'argent dissous, exigeait par 100 centimètres cubes d'eau mère, $0^{cc},8$ de liqueur décime d'argent, et $0^{cc},8$ de liqueur décime de chlorure d'ammonium. Le repos et les agitations qui ont suivi n'ont donc plus apporté de changements à l'état de solubilité du chlorure d'argent.

L'eau mère a été décantée après que la liqueur décime ajoutée eût été transformée en chlorure d'argent, à l'aide d'une addition d'un volume égal de liqueur décime contraire, et que le tout fût éclairci par l'agitation. L'eau mère décantée fut filtrée. Je reviendrai plus loin sur le contenu en chlorure de ce liquide.

Le chlorure d'argent contenu dans chaque flacon fut ensuite lavé avec deux fois son volume apparent d'eau pure, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougît plus le tournesol. Neuf lavages ont été indispensables pour réaliser ce résultat.

*a*. Arrivé à ce terme, le chlorure d'argent d'un des flacons fut agité, pendant deux heures, avec 1500 centimètres cubes d'eau pure. Un *litre* de ce liquide, filtré et évaporé, jusqu'à 100 centimètres cubes environ, reçut 2 centimètres cubes de liqueur décime d'argent. En le laissant s'éclaircir spontanément, il déposa $0^{gr},0007$ de chlorure d'argent, représentant $0^{gr},00058$ de métal, soit $0^{gr},000058$ par 100 centimètres cubes.

*b*. Un litre d'eau pure a été ajouté au chlorure qui a servi à la préparation de la solution précédente. Après

qu'on eût agité le tout, pendant environ une demi-heure, on procéda à la détermination de la quantité de liqueur décime d'argent nécessaire, pour la séparation complète du chlorure d'argent dissous, en opérant, après chaque addition de liqueur décime, sur une partie du liquide agité et filtré. Cette quantité fut trouvée égale à $1^{cc},75$ par litre, soit $0^{cc},175$ par 100 centimètres cubes.

*c.* Le chlorure d'argent lavé, de l'autre flacon, reçut également un litre d'eau pure, et l'on procéda, sur le mélange préalablement agité, à la détermination de la quantité de liqueur décime de chlorure indispensable, pour précipiter complétement le chlorure d'argent dissous. On constata qu'il fallait exactement $1^{cc},75$ de liqueur décime par litre de liquide, soit $0^{cc},175$ par 100 centimètres cubes.

Ces quantités de liqueurs décimes correspondent donc à $0^{gr},000175$ d'argent par 100 centimètres cubes. Comme, sous le même volume, le liquide renferme $0^{gr},000058$ d'argent, à l'état de chlorure de ce métal, il s'ensuit que ces quantités sont entre elles :: 3 : 1.

D. — *Solubilité du chlorure pulvérulent dans l'eau acide.*

J'ai dit plus haut que l'eau mère acide surnageant le chlorure pulvérulent précédent, et exigeant $0^{cc},8$ de liqueur décime pour être dépouillée complétement du chlorure dissous, a été décantée et filtrée. Sa température était à 18 degrés.

*a.* 500 centimètres cubes de ce liquide filtré furent évaporés jusqu'à siccité, dans le vase où le chlorure dissous devait être pesé. Le résidu minime fut repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, et le tout fut évaporé de nouveau à siccité. On ajouta ensuite, petit à petit, de l'eau bouillante dans le vase placé au bain-marie, jusqu'à ce que le chlorure qui s'y trouvait se fût complétement dissous, et qu'on eût constaté la limpidité absolue

[redacted]



de la solution. Le liquide, précipité à chaud par 5 centimètres cubes de liqueur décime d'azotate d'argent, déposa $0^{gr},0018$ de chlorure d'argent, représentant $0^{gr},00135$ de métal, soit $0^{gr},00036$ de chlorure et $0^{gr},00027$ d'argent, par 100 centimètres cubes de solution.

*b.* J'ai exposé, plus haut, que l'eau mère déposant par 100 centimètres cubes $0^{gr},00036$ de chlorure d'argent, a exigé d'abord, pendant cinq jours consécutifs et ensuite après une attente d'un septenaire, pendant trois jours consécutifs, $0^{cc},8$ de liqueur décime d'argent et $0^{cc},8$ de liqueur décime de chlorure d'ammonium, pour se dépouiller complétement du chlorure dissous.

*c.* Les chlorures d'argent lavés à l'eau pure, et qui ont servi aux expériences *a*, *b* et *c* précédentes, furent de nouveau lavés à l'eau pour leur enlever, à l'un l'azotate d'argent et à l'autre le chlorure d'ammonium décime, employés pour précipiter le chlorure d'argent dissous. Le lavage étant achevé, chaque flacon reçut 1 litre d'eau pure et 77 centimètres cubes d'acide azotique, à 32 degrés, pour reconstituer l'eau mère primitive. Après avoir agité les flacons pendant une demi-heure, on procéda à la recherche de la quantité de liqueur décime d'argent et de chlorure d'ammonium, nécessaires à la précipitation du chlorure d'argent dissous, et l'on constata, qu'après le lavage à l'eau pure, l'eau acide renouvelée exigeait $0^{cc},8$ de chacune des liqueurs décimes par 100 centimètres cubes de liquide.

Les essais furent continués pendant trois jours consécutifs et donnèrent constamment les mêmes résultats.

Les $0^{cc},8$ de liqueur décime représentent $0^{gr},0008$ d'argent. Comme le liquide renferme par 100 centimètres cubes $0^{gr},00027$ d'argent à l'état de chlorure, il s'en suit que ces quantités sont entre elles :: 100 : 296, soit :: 1 : 3.

Ces expériences démontrent l'action dissolvante exercée par l'acide azotique sur le chlorure d'argent pulvérulent.

En effet, il résulte de l'essai *a* que l'eau pure ne dissout, par 100 centimètres cubes, que $0^{gr},00007$ de chlorure d'argent, représentant $0^{gr},000058$ d'argent; tandis que, sous le même volume, l'eau contenant 7 pour 100 de son volume d'acide azotique à 32 degrés, en dissout $0^{gr},00036$, soit $0^{gr},00027$ d'argent, c'est-à-dire une quantité *quatre fois et demie* plus grande.

*d.* Voulant reconnaître, si l'action dissolvante de l'acide azotique sur le chlorure d'argent pulvérulent est proportionnelle à la quantité d'acide employée, j'ai ajouté au liquide de chacun des flacons d'essai un volume d'acide égal à celui qu'il contenait déjà. De cette manière, l'eau contenait 14 pour 100 de son volume d'acide à 32 degrés. Après une agitation d'une demi-heure, on procéda à la détermination de la quantité de liqueur décime nécessaire à la précipitation du chlorure dissous. En opérant sur tout le volume des liquides, cette quantité fut trouvée égale à $1^{cc},40$ de liqueur décime d'argent et $1^{cc},43$ de liqueur décime de chlorure d'ammonium, soit en moyenne $1^{cc},415$ par 100 centimètres cubes de liquide.

Il a été constaté, d'une manière précise, que l'eau à 7 p. 100 de son volume d'acide exige $0^{cc},8$ de liqueur décime, par 100 centimètres cubes. Mais, dans l'eau à 7 p. 100 d'acide et dans l'eau à 14 pour 100 d'acide, $0^{cc},175$ représentent l'action de l'eau pure; l'action due aux 7 p. 100 d'acide est donc équivalente à $0^{cc},625$, et celle qui est due aux 14 p. 100 à $1^{cc},24$, quantités qui sont entre elles comme 1 est à 2.

Dans la limite de ces observations, on peut donc considérer l'action dissolvante de l'acide azotique sur le chlorure d'argent pulvérulent, comme étant proportionnelle à sa quantité. Rien ne prouve que cette proportionnalité continuerait à se maintenir pour des quantités d'acide croissantes; les faits relatifs à la solubilité du chlorure d'argent grenu, dans l'eau acide, démontrent, ainsi que je vais l'ex-

[redacted]



poser, combien il importe d'être réservé dans ces sortes de généralisations.

## E. — *Solubilité du chlorure d'argent grenu dans l'eau.*

J'ai procédé par deux moyens distincts à la détermination de la solubilité du chlorure d'argent grenu dans l'eau bouillante. J'ai cherché, d'un côté, les quantités de liqueur décime d'argent et de chlorure d'ammonium, prises à volumes égaux, que l'on peut ajouter à un volume donné d'eau pure, portée à 100 degrés, sans que l'eau perde sa limpidité absolue. J'ai cherché, d'un autre côté, le poids de chlorure grenu déposé d'un volume donné d'eau pure saturée à 100 degrés, soit par le refroidissement, soit sous l'influence de liqueurs décimes de chlorure d'ammonium.

Le premier moyen est susceptible d'une très-grande précision, à cause de la quantité infiniment petite de chlorure grenu qui suffit pour troubler la limpidité des liquides. En effet, il ne faut que $0^{gr},00005$ d'argent, à l'état de chlorure grenu, ajouté à 100 centimètres cubes de solution bouillante et saturée de chlorure, soit $\frac{1}{2000000}$ du poids de la solution, pour en troubler la transparence d'une manière permanente. Le liquide, en ce cas, devient gris à la lumière jaune.

Ce premier moyen a donné les résultats suivants :

En opérant sur des volumes d'eau, qui ont varié de 100 à 500 centimètres cubes, on constate que 100 centimètres cubes, portés à 100 degrés, dissolvent complétement le chlorure d'argent, formé par une quantité de métal comprise entre $0^{gr},00190$ et $0^{gr},00195$.

Le second moyen renferme une cause d'erreur, difficile, sinon impossible à éviter. L'eau pure qui a bouilli longtemps avec du chlorure d'argent grenu présente une teinte grise, due sans doute, à du chlorure en suspension, à l'état de division extrême. Cette teinte grise persiste, après un

repos prolongé de plusieurs heures, à une température constante de 100 degrés. J'ai vu, ainsi, une solution saturée, contenue dans un vase clos, placé dans un bain d'eau bouillante, rester grise pendant toute une journée.

100 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'argent, obtenue en faisant bouillir, pendant un quart d'heure, de l'eau pure avec du chlorure grenu, et en tenant ensuite le vase dans un bain d'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide fût complétement éclairci, ont donné :

1° Par la précipitation à chaud, par 6 centimètres cubes de liqueur décime de chlorure d'ammonium, 0$^{gr}$,0029 de chlorure d'argent; 2° par le simple refroidissement, 0$^{gr}$,0029 de chlorure d'argent.

Ces quantités de chlorure correspondent à 0$^{gr}$,0022 d'argent.

Les deux moyens conduisent donc, à 0$^{gr}$,00025 près, au même résultat. En exposant les recherches faites, pour déterminer la quantité d'argent ou de chlore nécessaires pour précipiter le chlorure grenu dissous, je reviendrai sur cette solubilité, qui a son importance, au point de vue du dosage de l'argent ou de celui du chlore.

Ainsi, 1 litre d'eau bouillante dissout, au minimum, 0$^{gr}$0252, et. au maximum, 0$^{gr}$,029 de chlorure d'argent grenu, soit, au minimum, $\frac{1}{40000}$ de son poids, qu'elle abandonne complétement par le refroidissement.

### F. — *Solubilité du chlorure d'argent grenu dans l'eau acide.*

Pour déterminer la solubilité du chlorure grenu dans l'eau acidulée par l'acide azotique, j'ai employé les deux méthodes indiquées ci-dessus pour l'eau pure, et j'ai constaté les résultats suivants :

1° En opérant sur des volumes, qui ont varié de 100 à 500 centimètres cubes, et avec des liquides contenant

[redacted]



7 pour 100 de leur volume d'acide azotique à 32 degrés, soit 3,15 pour 100 d'acide normal, 100 centimètres cubes de liquide, porté à 100 degrés, dissolvent, sans perdre leur limpidité, le chlorure d'argent formé par $0^{gr},00323$ d'argent au minimum et $0^{gr},00330$ d'argent au maximum, soit : de $0^{gr},00429$ à $0^{gr},00438$ de chlorure.

2° 100 centimètres cubes de solution obtenue, en tenant pendant une demi-heure dans l'eau bouillante l'eau acide en contact avec le chlorure d'argent, ont déposé :

*a*, par refroidissement, $0^{gr},0043$ de chlorure d'argent, représentant $0^{gr},003236$ de métal ;

*b*, par précipitation, par 6 centimètres cubes de liqueur décime de chlorure d'ammonium, $0^{gr},00425$ de chlorure, soit $0^{gr},0032$ d'argent.

Les résultats fournis par les deux méthodes se confondent absolument.

Ainsi, un liquide contenant 7 pour 100 de son volume d'acide azotique à 32 degrés, ou 3,15 d'acide normal dissout, à 100 degrés par litre, $0^{gr},0425$ à $0^{gr},0439$ de chlorure d'argent, soit $\frac{1}{23280}$ de son poids, qu'il dépose également par le refroidissement.

Si l'action dissolvante de l'acide est proportionnelle à sa quantité, 1 pour 100 d'acide azotique normal doit déterminer une augmentation de solubilité de $0^{cc},00485$ par litre de liquide.

J'ai voulu m'assurer si, en réalité, il en est ainsi ; l'expérience m'a donné les résultats suivants :

| VOLUME DU LIQUIDE à 100 degrés | ACIDE AZOTIQUE normal pour 100. | LIMPIDE avec argent à l'état de chlorure. | OPALESCENT avec argent à l'état de chlorure. |
|---|---|---|---|
| | | gr | gr |
| 100 centimèt. cubes. | 3,15 | 0,0032 | 0,0033 |
| Id. | 5 | 0,0033 | 0,0035 |
| Id. | 9 | 0,0035 | 0,0037 |
| Id. | 10 | 0,0035 | 0,0038 |

[redacted]



Il résulte de ces déterminations que la solubilité du chlorure d'argent grenu dans l'eau bouillante, acidulée par l'acide azotique, n'est pas proportionnelle à la quantité d'acide normal contenu dans le liquide. En effet, si cette solubilité était fonction de la quantité, les liquides auraient dû dissoudre respectivement :

| Acide pour 100. | |
|---|---|
| 3,15 | 0,0032 |
| 5 | 0,0039 |
| 9 | 0,00536 |
| 10 | 0,00573 |

On voit que les proportions d'acide variant dans le rapport de 1 à 3, l'augmentation est seulement la sixième partie de ce qu'elle devrait être.

G. — *De la quantité de liqueur décime nécessaire pour précipiter une unité de chlorure d'argent grenu dissous.*

La difficulté extrême qu'on éprouve à obtenir la limpidité des liquides dont on a précipité du chlorure d'argent grenu, à l'aide de liqueurs décimes, m'a empêché de rechercher, par les moyens indiqués ci-dessus, la quantité de chlorure d'argent éliminée par une quantité donnée de liqueur décime.

Ces difficultés ont été augmentées encore par d'autres circonstances. Ainsi que je l'ai dit déjà, une solution de chlorure d'argent grenu, saturée à 100 degrés, quoique se troublant instantanément sous l'influence des liqueurs décimes, ne se dépouille pas complétement de chlorure à la température de 100 degrés, quelle que soit la quantité de liqueur décime ajoutée.

En effet, lorsqu'on abandonne au refroidissement un liquide dont on a précipité à 100 degrés le chlorure dissous, et qu'on a laissé éclaircir ensuite, autant que pos-

[redacted]



sible, en le maintenant suffisamment longtemps dans un bain d'eau bouillante, on s'aperçoit que ce liquide se trouble fortement vers 50 degrés, et, qu'arrivé à la température ordinaire, il dépose du chlorure grenu, à l'état de tenuité extrême, en s'éclaircissant de nouveau.

D'un autre côté, une solution *non saturée* de chlorure grenu ne précipite pas instantanément par les liqueurs décimes. Suivant l'état de saturation, avant de précipiter, elles exigent des quantités variables de liqueurs décimes, et celles qui sont sensiblement au-dessous des $\frac{4}{10}$ de la saturation ne précipitent pas, tant que, par l'abaissement de la température, leur état de saturation n'est pas porté vers les $\frac{4}{10}$.

En troisième lieu, les solutions de chlorure d'argent grenu peuvent exister à l'état de sursaturation, état qui se présente souvent lorsqu'elles n'ont pas à leur surface une certaine quantité de chlorure grenu séparé du liquide.

Enfin, lorsqu'on approche de la saturation, il faut beaucoup de temps pour amener les liquides à la limpidité, par la solution de la quantité de chlorure grenu qui doit produire la saturation complète. Après bien des tâtonnements, que je passe sous silence, je me suis arrêté aux moyens suivants pour résoudre le problème que je me suis posé. Au lieu de déterminer la quantité de chlorure d'argent grenu qui se précipite d'une solution saturée, à l'aide d'une quantité de liqueur décime donnée, j'ai retourné le problème. J'ai cherché la quantité de liqueur décime d'argent, ou de chlorure d'ammonium, qu'on peut ajouter à des solutions de chlorure grenu, de saturation donnée, avant d'y provoquer un trouble *permanent*.

En effet, l'addition d'une fraction, quelque minime qu'elle soit, de liqueur décime d'argent ou de chlorure d'ammonium, à une solution *saturée* de chlorure grenu, y produisant instantanément un trouble permanent, la quantité de liqueur décime qu'on peut ajouter à une solution

non saturée, sans déterminer un trouble, correspond à la quantité de chlorure qui manque pour produire la saturation. *Dans la limite des $\frac{4}{10}$ où se fait la précipitation, ces quantités représentent les rapports cherchés.*

Dans l'exécution de cette méthode d'observation, le vrai point délicat à saisir est celui où le précipité, produit à la surface du liquide par l'addition de la liqueur décime, cesse de se dissoudre. Si l'on n'attend pas suffisamment longtemps, tout en maintenant le liquide à température et à volume constants, on est exposé à commettre des erreurs tellement considérables, que les résultats peuvent varier du simple au double.

On a formé quatre solutions, variant depuis la saturation jusqu'aux $\frac{4}{10}$ de la saturation inclusivement, et en se servant d'eau pure pour véhicule; on a obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous.

*Précipitation du chlorure d'argent grenu dissous dans l'eau pure.*

| ÉTAT DE SATURATION de la solution. | QUANTITÉ D'ARGENT à l'état de chlorure grenu en solution par 100 centimèt. cub. à 100 degrés. | QUANTITÉ D'ARGENT nécessaire pour produire un trouble permanent. |
|---|---|---|
| | gr gr | gr gr |
| 1° 1,0 saturation ......... | 0,00190 à 0,00192 | 0,000025 à 0,00005 |
| 2° 0,8 de la saturation..... | 0,00152 | 0,0010 à 0,0011 |
| 3° 0,6 Id. ..... | 0,00114 | 0,0019 à 0,0020 |
| 4° 0,4 Id. ..... | 0,00076 | 0,0035 à 0,0037 |

Ces expériences, répétées en se servant de liqueur décime de chlorure d'ammonium, ont donné les mêmes résultats.

En cherchant le rapport qui existe entre les quantités d'argent requises pour amener le trouble permanent et

[redacted]



celles qui manquent pour la saturation, on arrive en moyenne aux résultats suivants :

La saturation moyenne des trois liquides non saturés étant 0,6, le poids moyen de l'argent manquant, à l'état de chlorure, est $0^{gr},00076$, et le poids moyen de l'argent nécessaire pour produire le trouble permanent est $0^{gr},00226$. Mais

$$0,00076 : 0,00226 :: 100 : 297,$$

soit le rapport de 1 à 3, avec un écart extrême de 10 p. 100, écart qu'on peut considérer comme faible, si l'on tient compte des poids relativement très-petits qu'il s'agit de déterminer, et des causes d'erreurs que comporte le mode d'opérer.

J'ai voulu contrôler ces rapports en les déterminant sur des solutions faites à l'aide de l'eau acidulée par l'acide azotique, et les résultats ont été les mêmes, mais d'une manière plus précise. Je dois dire, toutefois, que j'ai dû me borner à des liquides à 0,8 et 0,6 de la saturation, l'opération, d'une exécution peu facile déjà, avec l'eau acidulée étant pour ainsi dire impossible sur une liqueur à 0,4 de la saturation.

*Précipitation du chlorure d'argent grenu dissous dans l'eau, acidulée par* 3,15 *pour* 100 *d'acide azotique normal.*

| ÉTAT DE SATURATION du liquide. | QUANTITÉ D'ARGENT | | |
|---|---|---|---|
| | à l'état de chlorure grenu en solution par 100 centim. cub. à 100 degrés. | nécessaire pour produire un trouble permanent. | calculée en supposant le rapport de 1 à 3. |
| | gr | gr | gr |
| 1° saturation....... | 0,00323 | 0,00005 | 0,00005 |
| 2° 0,8 de la satur... | 0,00258 | 0,00190 | 0,00194 |
| 3° 0,6 Id. ... | 0,00194 | 0,00390 | 0,00388 |

Il y a ici identité entre les quantités observées et les quantités calculées. On peut être certain que, dans les limites de 0,8 et 0,6 de saturation, les rapports sont exactement :: 1 : 3. Pour opérer la saturation de l'eau par le chlorure d'argent grenu, une quantité de métal représentée par 3 et une quantité de chlore représentée également par 3 servent de complément à une unité d'argent, ou à une unité de chlore manquant à la saturation, à l'état de chlorure d'argent. En d'autres termes, pour précipiter de sa solution une molécule de chlorure d'argent grenu, ou pour en empêcher la solution, il faut, soit 3 atomes d'argent, soit 3 atomes de chlore. Malgré les différences essentielles que l'observation attentive permet de constater entre les propriétés du chlorure d'argent à l'état grenu et à l'état floconneux ou pulvérulent, ces corps, une fois en solution dans l'eau, se conduisent, par rapport aux solutions des sels d'argent ou des chlorures, d'une manière absolument identique, lorsqu'ils sont placés dans des conditions comparables.

### H. — *De l'insolubilité du chlorure d'argent grenu dans l'eau pure ou acidulée, froide.*

Pour terminer ce que j'ai observé sur la question de la solubilité du chlorure grenu, il me reste à exposer les faits qui démontrent que ce composé se dépose complétement par le refroidissement de la solution dans l'eau pure, ou dans l'eau acidulée par l'acide azotique.

J'ai tenu à élucider cette question par la voie analytique, et aussi exactement que cela est possible.

Dans l'exposé des recherches consacrées aux essais qualitatifs, j'ai dit qu'il m'a été impossible de découvrir, par les liqueurs décimes d'argent ou de chlorure d'ammonium, l'existence du chlore ou de l'argent dans un liquide qui avait tenu du chlorure d'argent grenu en solution

[redacted]



bouillante saturée, pourvu que, pendant le temps employé pour le dissoudre ou pour le précipiter de nouveau par le refroidissement, aucune trace de lumière douée d'action ne fût intervenue.

Afin d'acquérir la preuve que la séparation était complète, j'ai converti des poids connus d'argent en chlorure grenu que j'ai pesé, en prenant la précaution de faire les expériences avec des poids tellement faibles, par rapport aux volumes de liquide employés, que les différences dues à la solubilité dans l'eau devaient se manifester dans le résultat obtenu. A cet effet, on a porté à l'ébullition 500 centimètres d'eau acidulée par 35 centimètres cubes d'acide azotique à 32 degrés, répartis par 107 centimètres cubes, dans cinq vases en verre soufflé, et à parois les plus minces possibles. On a ajouté dans le premier 2, dans le second 3, dans le troisième et dans le quatrième 4, et dans le cinquième 5 centimètres cubes de liqueur décime d'argent, que l'on a transformée, par des volumes égaux de liqueur décime de chlorure d'ammonium, en chlorure d'argent.

Après cinq minutes d'ébullition à la lumière jaune, les cinq vases ont été abandonnés, dans l'obscurité, à un refroidissement très-lent.

Le lendemain, le liquide surnageant le très-minime dépôt de chlorure grenu était d'une limpidité absolue. Une partie du liquide de chaque vase fut essayée par la liqueur décime de chlorure d'ammonium; on constata ainsi l'absence complète d'argent, tandis que tous les liquides contenaient des traces de chlore.

Avant de sécher le chlorure, on l'a lavé par décantation, avec une eau qui avait été agitée avec du chlorure d'argent pulvérulent et puis filtrée.

Les poids des chlorures secs ont été comme il suit:

| | gr | | gr | |
|---|---|---|---|---|
| 1° .......... | 0,00275 | représentant. | 0,00207 | d'argent. |
| 2° .......... | 0,00405 | » | 0,00300 | » |
| 3° .......... | 0,00525 | » | 0,00395 | » |
| 4° .......... | 0,00525 | » | 0,00395 | » |
| 5° .......... | 0,00665 | » | 0,00500 | » |
| Poids total. | 0,02390 | | 0,01797 | |

On a donc trouvé, dans chacun des cinq essais, le poids du chlorure d'argent correspondant au métal mis en expérience.

Le volume total du liquide acide employé aurait dû retenir en solution, au maximum, 0gr,0048 de chlorure, tel qu'il existe dans les essais d'argent terminés après une longue agitation, et 0gr,0019 de chlorure pulvérulent arrivé au plus grand état de division que je sois parvenu à réaliser. Ces quantités représentent, dans la première hypothèse, 0gr,001, et dans la seconde 0gr,0004 par essai, et je les aurais certainement constatées, eu égard aux soins extrêmes que j'ai mis à l'exécution de ces expériences. Je crois donc qu'on peut affirmer que, par le refroidissement d'une solution bouillante saturée de chlorure d'argent grenu dans l'eau acidulée froide, et à plus forte raison dans l'eau pure et froide, ce chlorure se sépare complétement. Si, dans certaines circonstances, une solution retient du chlorure grenu après son refroidissement, ce ne sont que des traces tellement minimes, qu'il serait impossible d'en fixer même approximativement la quantité.

I. — *De la solubilité du chlorure d'argent qui se forme par l'altération spontanée du chlorure floconneux, en dissolution et en suspension, à l'état de division extrême.*

Après avoir démontré qu'il n'est pas possible de découvrir, à l'aide de liqueurs décimes d'argent ou de chlorure

[redacted]



d'ammonium, la présence du chlore ou de l'argent dans les liquides qui ont contenu du chlorure d'argent floconneux, en solution et en suspension, à l'état de division extrême, et qui s'en sont précipités par suite d'une altération spontanée, j'ai cherché si, dans ce cas, le poids du chlorure déposé représente exactement le poids de l'argent mis en expérience. Dans ce but, j'ai tenté les trois essais suivants :

On a pris trois vases en verre soufflé très-mince, et l'on y a mêlé, dans l'obscurité la plus complète,

| | Eau. | Liqueur décime d'argent. | Liqueur décime de chlorure d'ammonium. |
|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc |
| 1°..... | 100 | 3 | 3 |
| 2°..... | 100 | 5 | 5 |
| 3°..... | 200 | 6 | 6 |

Les liqueurs troubles, abandonnées à elles-mêmes dans l'obscurité la plus complète, étaient d'une limpidité parfaite au bout de 48 heures.

Chacun des liquides surnageants a été partagé en deux parties égales et essayé, tant par la solution décime du chlorure d'ammonium que par la liqueur décime d'argent. Les liquides des vases n$^{os}$ 1 et 2 étaient dépouillés d'*une manière absolue de chlore et d'argent*; du moins, au bout d'une heure, ils avaient conservé leur limpidité, malgré l'addition des liqueurs décimes. Le liquide du vase n° 3 renfermait des *traces* de chlore et d'argent, mais à la limite au delà de laquelle arrive le doute.

Le chlorure, déposé et séché, a pesé :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | gr | | gr | |
| 1°.... | 0,0040 | représentant | 0,0030 | d'argent. |
| 2°.... | 0,00665 | » | 0,0050 | » |
| 3°.... | 0,0080 | » | 0,00602 | » |

Le poids du chlorure obtenu correspond donc exacte-

ment à celui du métal employé. D'après les déterminations de solubilité du chlorure floconneux effectuées ci-dessus, les liquides, au moment de leur production, contenaient par 100 centimètres cubes de 0$^{gr}$,0011 à 0$^{gr}$,0013 de chlorure d'argent en solution, soit de 0$^{gr}$,0044 à 0$^{gr}$,0052 pour les 400 centimètres cubes, et ils contenaient en outre, en suspension, un poids suffisant du chlorure floconneux pour saturer tout un litre d'eau, au delà des 400 centimètres cubes employés. La pesée confirme donc que, par le changement survenu spontanément dans l'état du chlorure en suspension, le chlorure dissous et le chlorure en suspension se séparent complétement de l'eau.

Le temps semble donc produire sur le chlorure floconneux et sur le chlorure dissous le même effet que la chaleur, qui ramène tous les chlorures d'argent de l'état soluble à un état moins soluble, ou tout à fait insoluble à froid.

## SECONDE MÉTHODE POUR LES DÉTERMINATIONS DE QUANTITÉS.

Cette méthode consiste :

1° A ajouter à une solution d'un poids donné d'argent une solution diluée et titrée d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure, jusqu'à ce que le liquide, éclairci par l'agitation suivie de repos, cesse de se troubler par une addition ultérieure de liqueur décime de chlorure d'ammonium;

2° Ce résultat atteint, à rechercher d'abord la quantité de liqueur décime d'argent nécessaire pour que le liquide ne devienne plus opalescent, et ensuite la quantité de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire pour ramener le liquide au point où il était avant d'avoir reçu la liqueur décime d'argent;

3° Ces limites constatées, à amener le liquide, par une addition convenable de liqueur décime d'argent, à l'état où, divisé en deux portions égales, il produit une opalescence

de même intensité, par l'addition d'un volume égal de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure d'ammonium;

4° Enfin, à précipiter le chlorure dissous d'un volume donné du liquide, rendu parfaitement limpide par l'agitation suivie d'un repos convenable, et à peser le chlorure d'argent déposé.

Par cette série d'opérations successives, on connaît la quantité de liqueurs décimes nécessaire pour aller : 1° d'une limite à une autre ; 2° d'une limite au point où tout l'argent et tout le chlore employés sont combinés à l'état de chlorure d'argent ; 3° enfin, la quantité de chlorure d'argent en solution.

On comprend que ce mode d'opérer, qui, pour la détermination des limites extrêmes et moyennes, avait déjà été pratiqué par M. Mulder, doit conduire à des résultats très-variables.

En effet, il a été démontré surabondamment par les faits exposés plus haut que le chlorure d'argent floconneux change d'état, tant par l'agitation avec un liquide que par le repos au sein de ce liquide. Ceux qui se sont livrés aux essais d'argent par la voie humide savent de reste que, pour un rapport donné de liquide et de chlorure d'argent floconneux, 100 à 1 par exemple, le temps nécessaire pour obtenir, par l'agitation, la limpidité d'un liquide opalescent, croît presque comme le volume du liquide mis en expérience.

Toutes les autres conditions étant égales, l'agitation sera d'autant plus longue et le chlorure plus modifié, et sa solubilité d'autant moindre que le volume employé aura été plus considérable.

Je vais néanmoins exposer cette méthode en détail, parce que c'est par elle que j'ai commencé mes recherches, et qu'en somme les résultats si variables que j'ai constatés, en me forçant d'instituer des expériences, pour en décou-

vrir des motifs, ont beaucoup contribué à élucider les faits, simples en réalité, quoique compliqués en apparence. D'ailleurs, la variation dans les résultats démontre mieux que ne pourraient le faire tous les raisonnements les causes d'erreur que renferme l'application de la méthode de Gay-Lussac.

L'essai de l'argent par la voie humide se fait actuellement en se servant d'un témoin comme terme de comparaison. Ce témoin représente 1 gramme d'argent pur, et c'est lui qui a servi aux expériences, qui ont presque toujours été faites par deux personnes à la fois, chacune opérant en double; on avait donc quatre résultats.

On dissout, vers 50 à 60 degrés, dans $7^{cc},7$ d'acide azotique à 32 degrés, le gramme d'argent, en prenant la précaution d'opérer en vase clos, pour éviter la perte de métal. A la solution complétement refroidie on ajoute 100 centimètres cubes [1] d'une liqueur titrée, dite *normale*, d'acide chlorhydrique, ou de chlorure de sodium ou d'ammonium, contenant, *à 1 millième près*, sous ce volume, à la température moyenne de 15 degrés, la quantité de chlore nécessaire pour déterminer la précipitation de l'argent, en allant à la limite extrême par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure alcalin.

*Immédiatement* après l'addition de la liqueur normale saline ou d'acide chlorhydrique, les essais sont soumis à une agitation méthodique, jusqu'à ce que le liquide dans lequel nagent les flocons soit devenu limpide.

---

(1) Le volumètre employé pour prendre rapidement et sûrement 100 centimètres cubes d'un liquide à une température donnée a été décrit et figuré dans mon travail sur la substitution du brome au chlore dans l'essai des matières d'argent, travail qui sera bientôt livré à la publicité.

J'ai indiqué également les soins pris et à prendre pour constater la limite d'erreur du volumètre et les moyens à pratiquer pour renfermer la limite d'erreur dans une quantité représentée par + et — $0^{gr},00005$ d'argent, de manière que l'erreur maxima soit $0^{gr},0001$, qui, dans ce cas, se confond avec celle de la pesée du métal.

[redacted]



Ce résultat obtenu, les flacons étant posés à la hauteur de l'œil, près d'une glace de verre jaune, on laisse tomber, très-près de la surface du liquide de chaque flacon, trois gouttes exploratrices de liqueur décime saline, à l'aide d'une pipette graduée, qui en débite vingt par centimètre cube. D'après le temps requis pour l'apparition de l'opalescence qui se produit toujours à la surface du liquide, et qui se limite dans une zone parfaitement horizontale de quelques millimètres d'épaisseur, et aussi d'après l'intensité du trouble, on règle la quantité de liqueur à ajouter. Étant donné le titre de la solution normale indiquée ci-dessus, on est certain de pouvoir en ajouter jusqu'à parfaire le $\frac{1}{2}$ centimètre cube, sans employer un excès. L'addition effectuée, on procède à une nouvelle agitation, afin de rendre au liquide sa limpidité perdue. On laisse tomber de nouveau, très-près de la surface du liquide, trois gouttes exploratrices, et, d'après le temps requis pour la production de l'opalescence et d'après l'intensité de celle-ci, on juge de la quantité de gouttes supplémentaires à employer; cette quantité s'élève du $\frac{1}{5}$ au $\frac{1}{4}$ de centimètre cube. On éclaircit encore le liquide par l'agitation et, ce résultat obtenu, on y laisse tomber trois gouttes de liqueur décime, en ayant soin de descendre le bec de la pipette le plus près possible de la surface du liquide, pour que les gouttes se répandent sur cette surface sans se mêler au restant du liquide. Dans cet état, on abandonne l'essai à lui-même, en le regardant de cinq en cinq minutes, et cela pendant vingt minutes au moins et trente minutes au plus. Si, au bout de ce temps, il ne s'est pas produit de zone opalescente, on considère la limite saline extrême comme atteinte. Dans le cas contraire, après avoir parfaitement éclairci le liquide, on ajoute encore trois gouttes de liqueur décime, et l'on attend encore le même temps avant de conclure. Si cette condition se réalise, pour acquérir la certitude qu'on ne s'est pas trompé dans l'observation, on laisse tomber, de





5 centimètres de hauteur au moins, 1 centimètre cube entier de liqueur décime, et l'on tient l'essai en observation pendant un quart d'heure. Si, dans ce cas, la limpidité du liquide se conserve intacte pendant une demi-heure, ce qui arrive neuf fois sur dix, l'exactitude de la première conclusion est confirmée.

On sait maintenant de combien on a dépassé l'extrême limite. Cette quantité est égale à la somme 1° du centimètre cube employé; 2° du nombre de gouttes qui n'ont pas produit d'opalescence; 3° d'une partie des gouttes qui ont produit le dernier trouble qu'on est parvenu à observer. En prenant la moitié de celles-ci, on est certain de ne pas commettre une erreur dépassant 1 $\frac{1}{2}$ goutte, soit une quantité représentée par 6 centièmes de milligrammes.

Arrivé à ce point, on procède à la détermination des limites. A cet effet, sachant que les limites varient de 2 à 6 centimètres cubes par 100 centimètres cubes de liqueur décime, et qu'on a dépassé la limite saline de 1 centimètre cube de liqueur décime, on introduit 2 centimètres cubes de liqueur décime d'azotate d'argent, et l'on éclaircit le liquide par l'agitation. On continue alors par la voie des gouttes exploratrices qu'on ajoute au liquide, et, suivant le temps requis pour la production de l'opalescence et l'intensité du trouble, on emploie, soit 1 centimètre cube, soit $\frac{1}{2}$, soit $\frac{1}{4}$, soit $\frac{1}{5}$ de centimètre cube, ayant soin, avant de conclure, d'attendre quinze ou vingt minutes. Lorsqu'on est arrivé ainsi vers la limite extrême de l'argent, on ajoute un nombre de gouttes tel que l'incertitude sur le résultat obtenu ne puisse jamais dépasser 1 $\frac{1}{2}$ goutte, et l'on termine l'essai par l'addition de 1 centimètre cube de liqueur décime, pour avoir la confirmation du résultat observé.

La limite extrême pour l'argent étant ainsi atteinte, pour retourner à la limite extrême saline, on fait la somme des quantités de liqueur décime d'argent employées, et on

[redacted]


ajoute, en une seule fois, une quantité égale de liqueur décime saline, *moins* 1 *centimètre cube;* on est ainsi à peu près dans les mêmes conditions qu'en commençant l'essai, et l'on continue les additions de liqueur décime saline, en opérant comme il est dit ci-dessus, jusqu'à ce qu'on ait atteint la limite extrême, et enfin qu'on l'ait dépassée pour avoir la confirmation du résultat.

Dans les essais ordinaires, le nombre de gouttes exploratrices employé est généralement 5. On croit ce nombre nécessaire, lorsqu'on est arrivé vers l'extrême limite, pour faire naître l'opalescence. C'est là une erreur qui provient de ce que l'on opère presque toujours sur des liquides qui ne sont pas suffisamment limpides. Lorsque la limpidité est complète (et l'on y arrive par une agitation convenable, suivie d'un repos suffisant ou de la filtration du liquide au travers de l'asbeste), 3 gouttes de liqueur décime sont parfaitement suffisantes, si l'on opère, bien entendu, avec une lumière convenable.

En déterminant les limites par le moyen que je viens d'exposer, et en opérant à l'abri de la lumière douée d'action chimique, on constate constamment l'égalité entre les quantités de liqueurs décimes d'argent et de sel.

La plus grande différence que l'on observe, lorsqu'il y en a, s'élève à 0,2 de centimètre cube de liqueur décime par 100 centimètres cubes de liquide, et *cette différence est tantôt d'un côté, tantôt de l'autre côté, preuve évidente qu'elle provient, dans ce cas, d'une erreur d'observation. Si l'on opère sous l'influence d'une lumière douée d'action chimique, on constate constamment une différence en plus du côté de la liqueur décime d'argent.*

La détermination des limites étant effectuée, on procède à la recherche de la quantité de liqueur décime d'argent nécessaire pour amener le liquide à produire une opalescence d'une intensité égale, par l'addition, à un volume

identique de volumes égaux de liqueurs décimes d'argent et de chlorure.

Cette quantité se déduit naturellement du fait de l'égalité que l'on constate entre les volumes de liqueurs décimes nécessaires pour passer d'une limite extrême à l'autre limite extrême; elle est la moitié de l'un de ces volumes.

A cet effet, après avoir soustrait le volume de liqueur décime saline employé en excès pour s'assurer qu'on a atteint la dernière limite, on ajoute à l'essai une quantité de liqueur décime d'argent égale à la moitié du volume nécessaire pour aller à la limite extrême opposée, plus le volume employé en excès. Le liquide, demeurant ainsi fortement opalescent, on l'éclaircit par l'agitation et par le repos subséquent. Lorsque l'intensité de l'opalescence n'est pas égale, on ajoute à l'essai de nouvelles gouttes de liqueur décime saline ou d'argent, suivant le cas, jusqu'à ce que le liquide éclairci de nouveau par l'agitation et le repos, partagé en deux parties égales, se trouble d'une manière identique par les liqueurs décimes ajoutées à volume égal.

Je sais que ce moyen de recherche repose sur un fait qui a lui-même besoin d'être prouvé. En effet, il n'est pas évident, *à priori*, qu'une solution de chlorure d'argent doive donner des troubles d'une intensité égale, lorsqu'on la met en contact avec un volume égal des liqueurs décimes. Au contraire, l'aspect différent du chlorure d'argent, précipité par l'azotate d'argent et par l'acide chlorhydrique, d'une solution de chlorure *non saturée*, rend douteux le fait de l'égalité du trouble dans les deux cas. Toutefois, M. Mulder a constaté l'égalité de l'opalescence dans cette condition, et les essais divers que j'ai tentés dans ce but ont confirmé son affirmation.

Quoi qu'il en soit de cette considération, lorsque le liquide de l'essai est amené au point de réaliser complétement cette condition et qu'il est devenu limpide par l'agi-

tation, suivie d'un repos suffisant, on en prélève 100 centimètres cubes, qu'on introduit dans un vase à précipité à parois minces, et l'on y ajoute de 3 à 4 centimètres cubes de liqueur décime d'argent, pour éliminer le chlorure d'argent dissous. Lorsque le liquide est devenu limpide par le repos, on le décante, on dessèche le vase avec le chlorure et l'on détermine le poids de celui-ci, en prenant les précautions indiquées ci-dessus.

(*La suite à un prochain numéro.*)

## SUR LA COMBUSTION DU CARBONE PAR L'OXYGÈNE;

PAR M. DUMAS.

---

Dans deux Mémoires récemment communiqués à l'Académie, M. Dubrunfaut [1], à qui les applications de la Chimie doivent trop de découvertes sérieuses et profitables pour qu'on puisse laisser ses opinions inaperçues, établit les quatre propositions suivantes : 1° l'acide carbonique n'est pas décomposé par le carbone sans le concours de la vapeur d'eau; 2° le carbone n'est pas brûlé par l'oxygène sans l'intervention de cette même vapeur; 3° dans 1 mètre cube de gaz, réputé pur et sec, il y a 5 grammes d'eau, c'est-à-dire 5 milligrammes par litre; 4° cette eau existe dans ces gaz supposés secs, sous une forme que la science est impuissante à définir; elle n'a pas de tension appréciable.

Je laisse de côté, pour le moment, la première de ces propositions. J'examinerai plus tard ce qu'il faut penser de cette impossibilité, attribuée au carbone, de décomposer l'acide carbonique sec à une haute température.

Je veux seulement examiner, aujourd'hui, s'il est vrai

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1395, et t. LXXIV, p. 125.

que le charbon ne brûle dans l'oxygène, supposé sec, qu'avec le concours de l'eau.

Parmi les variétés connues de charbon, le graphite étant celle qui brûle le plus difficilement, sa combustion méritait la préférence pour la discussion de la question soulevée par M. Dubrunfaut.

Du graphite naturel, choisi avec soin, a été soumis à l'action de la potasse en fusion, pour le débarrasser de toute matière siliceuse. Lavé ensuite à grande eau, il a été soumis, à plusieurs reprises, à l'action de l'acide chlorhydrique faible et bouillant, jusqu'à ce que la liqueur filtrée fût susceptible de s'évaporer sans résidu sensible. Le graphite avait été recueilli dans un entonnoir garni d'une bourre d'amiante; on l'a retiré lorsqu'il était presque sec, et on l'a introduit dans un tube de verre, en le pressant, portions par portions, entre les deux bouts plans de deux baguettes de verre, de manière à lui donner la forme de petits cylindres de 6 à 7 centimètres de longueur et de 1 centimètre de diamètre.

Le graphite pouvait alors être considéré comme à peu près pur. Cependant, on l'a placé dans une nacelle de porcelaine, et l'on a introduit celle-ci dans un tube également de porcelaine, à travers lequel on a dirigé un courant de chlore desséché par son passage à travers des vases remplis de ponce en grains, imprégnée d'acide sulfurique récemment bouilli. La température du tube de porcelaine ayant été portée au rouge presque blanc, et un courant de chlore lent, mais continu, l'ayant parcouru pendant douze heures, on est autorisé à penser que le graphite devait avoir perdu non-seulement les traces de fer, d'alumine ou de silice qu'il aurait pu contenir, mais aussi toute trace d'eau; car, si le fer, l'aluminium et le silicium sont, en pareil cas, emportés à l'état de chlorures, il est facile de comprendre que l'eau, en présence du charbon, prêt à former de l'oxyde de carbone avec son oxygène, et du chlore, si disposé à convertir son hydrogène en acide chlorhydrique, ne

[redacted]



saurait résister, alors même qu'une chaleur rouge intense serait incapable de l'expulser des pores du graphite et de la chasser sous forme de vapeur.

La nacelle, encore incandescente, a été retirée du tube de porcelaine. Le cylindre de graphite a été versé dans une autre nacelle de platine, chauffée au rouge, et le tout a été introduit dans un tube de verre, qu'on a fermé immédiatement par une calotte munie d'un robinet. On a fait le vide dans ce petit appareil, qu'on a porté sur la balance. Après refroidissement complet et l'équilibre étant devenu stable, on a retiré la nacelle de platine avec le graphite, et l'on a introduit le tout dans le tube de porcelaine où devait s'opérer la combustion au moyen de l'oxygène.

Le gaz oxygène était fourni par un flacon à déplacement. Il était dirigé dans des condensateurs à potasse, destinés à le priver des moindres traces d'acide carbonique, suivis de condenseurs à acide sulfurique, destinés à le débarrasser de toute eau appréciable, que son passage à travers le dernier condenseur, plein de fragments menus de potasse récemment fondue, aurait pu y laisser encore. Un témoin A, renfermant de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, précédait le tube à combustion et devait servir à constater l'état hygrométrique du gaz, au moment où il y pénétrait.

On a fait passer dans l'appareil, lentement, plus de 50 litres de gaz oxygène. Le témoin A, l'expérience terminée, n'ayant pas varié de poids, on peut admettre que *l'oxygène était sec.*

Le tube de porcelaine où s'opérait la combustion du graphite était suivi d'un autre tube renfermant de l'oxyde de cuivre, destiné à convertir en acide carbonique les moindres traces de l'oxyde de carbone qu'une combustion imparfaite aurait pu produire. Ce tube était chauffé au rouge naissant. Il était suivi d'un témoin B contenant de la ponce imprégnée d'acide sulfurique, destinée à arrêter l'eau dont le gaz aurait pu se charger en passant. Venaient ensuite les

condenseurs à potasse, chargés de recevoir l'acide carbonique provenant de la combustion.

Dans ces sortes d'expériences, l'oxyde de cuivre, quelque soin qu'on ait pris dans la disposition ou le maniement de l'appareil, abandonne toujours un peu d'eau hygrométrique. Il en est de même des quatre jointures en caoutchouc qui lient entre eux le tube de porcelaine et le tube à oxyde de cuivre et ceux-ci au reste de l'appareil. On trouve habituellement que le témoin destiné à retenir cette eau a augmenté de poids de quelques milligrammes.

Dans l'expérience qui nous occupe, cette augmentation avait été de 7 milligrammes.

Ainsi desséchés, les gaz traversent : 1° les condenseurs à potasse liquide, où l'acide carbonique s'arrête; 2° les condenseurs à potasse solide, et les condenseurs à acide sulfurique qui retiennent l'eau empruntée à la potasse liquide; 3° enfin, un dernier témoin C contenant de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique.

Ce dernier témoin avait gagné 1 milligramme. *L'excès de gaz oxygène était donc sec.*

Ainsi, le premier et le dernier témoin n'avaient pas varié de poids, car on peut considérer une variation de 1 milligramme comme insignifiante.

A l'égard du témoin B, j'ai toujours admis que la surcharge qu'il éprouve, généralement, était due aux causes très-naturelles indiquées plus haut, et j'examinerai bientôt s'il y a lieu de modifier cette opinion.

L'expérience avait donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Poids de la nacelle de platine et du graphite avant la combustion | gr 9,688 |
| Poids de la nacelle après la combustion, y compris 0,02 de cendres blanches consistant en filaments d'asbeste mêlés au graphite | 2,6245 |
| Acide carbonique obtenu | 25,873 |
| Graphite réel brûlé | 7,0635 |
| Oxygène consommé | 10,8095 |

[redacted]



*Tout le charbon avait donc brûlé; le poids et l'aspect des cendres le prouvent.*

En tenant compte des circonstances de température et de pression, qui avaient varié pendant la durée de l'expérience de 9°,6 à 6°,9 et de $0^m,767$ à $0^m,764$, on peut voir qu'il avait été produit, en nombres ronds, 13 litres d'acide carbonique, représentant un volume égal d'oxygène, c'est-à-dire 13 litres.

En supposant, ce qui ne sera admis par aucun des chimistes ou des physiciens qui ont eu l'occasion d'effectuer de telles manipulations, que les tubes et les jointures n'eussent rien fourni au témoin B, du moins, les $0^m,007$ qu'il avait gagnés en poids ne pourraient-ils pas représenter l'eau existant, selon M. Dubrunfaut, dans ces 13 litres de gaz oxygène, convertis en acide carbonique, et qu'il estime à 65 milligrammes.

Si ce n'est pas là que se trouvent ces 65 milligrammes d'eau, ils auraient, *changeant d'état*, été arrêtés avec l'acide carbonique, au moment de la condensation de ce gaz par la potasse. Le poids de celui-ci s'en serait donc trouvé augmenté de 65 milligrammes, qu'il faudrait soustraire, en conséquence, du poids apparent de l'acide carbonique obtenu.

En cherchant, d'après le poids du graphite brûlé $7^{gr},0635$ et de l'oxygène exigé pour sa combustion $18^{gr},8095$, quel est le poids de l'équivalent du carbone, on trouve :

$$6^{gr},008,$$

c'est-à-dire l'équivalent qui résulte de toutes les expériences et de toutes les vérifications effectuées depuis trente ans, par l'étude des rapports du carbone à l'oxygène, ou par ceux du carbone avec les autres substances élémentaires.

*L'acide carbonique formé était donc sec.*

Supposons, en effet, que les 65 milligrammes d'eau qui auraient été contenus dans les 13 litres de gaz absorbés aient

été comptés comme acide carbonique, et qu'on réduise le poids de celui-ci d'une quantité égale, on aura obtenu seulement $25^{gr},808$ d'acide carbonique, constitués par $7^{gr},0635$ de graphite et $18^{gr},7445$ d'oxygène. L'équivalent du carbone remontera alors et deviendra :

$$6,031,$$

*chiffre incompatible* avec toutes les expériences effectuées, en vue de déterminer ce nombre, l'un des plus nécessaires à connaître exactement, parmi les données fondamentales de la chimie de précision (1).

Une seconde expérience, effectuée sur le même graphite et dans des conditions analogues, a donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| $5^{gr},868$ | graphite brûlé, |
| 0,003 | cendres blanches, consistant en asbeste, |
| 21,495 | acide carbonique. |

Il y aurait donc, pour 5,868 de carbone, 16,627 d'oxygène consommé, ce qui conduit pour l'équivalent de carbone au chiffre déjà donné plus haut, 6,008.

Les témoins n'avaient pas été plus modifiés dans cette expérience que dans la précédente, les variations de leur poids primitif étant nulles ou de quelques milligrammes seulement.

Dans les expériences que je viens de décrire, on a fait usage, comme matière absorbante et desséchante, de l'acide sulfurique concentré et récemment bouilli ; les expériences précédentes qu'on avait en vue de contrôler ayant été effectuées dans ces conditions, il était naturel de lui donner la préférence.

(1) DUMAS et STAS, Mémoire sur l'équivalent du carbone. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. Ier, p. 5; 1841.)

[redacted]



J'ai fait voir depuis longtemps, peut-être convient-il de le rappeler aujourd'hui :

1° Que le chlorure de calcium est un dessiccant insuffisant et imparfait;

2° Que la potasse fondue et pétrie avec de la chaux vive constitue un dessiccant poreux d'une grande efficacité;

3° Que l'acide sulfurique concentré, imbibé dans la terre ponce, donne des résultats toujours satisfaisants;

4° Que l'acide phosphorique anhydre constitue le dessiccant le plus absolu que nous connaissions.

On considérait, il y a trente ou quarante années, le chlorure de calcium comme un dessiccant suffisant pour les gaz. Cette opinion a longtemps troublé les résultats de l'analyse organique; on laissait passer une partie de l'eau, qui allait se confondre avec l'acide carbonique, et si l'erreur se dissimulait, c'est qu'elle était compensée par d'autres erreurs. Les premières déterminations du coefficient de dilatation des gaz et celles de leurs densités en ont, de même, été influencées.

Mais, depuis lors, l'attention ayant été dirigée sur cette cause d'erreur, les chimistes et les physiciens se sont appliqués à préparer des gaz purs et secs. A l'égard de leur pureté, nous avons donné, M. Boussingault et moi [1], des indications auxquelles nous n'aurions rien à ajouter.

Quant à leur dessiccation, nous pensons l'avoir réalisée dans les plus étroites limites, par les méthodes que j'ai rappelées plus haut, qui ont été mises en usage d'abord dans mon laboratoire, que tous les savants ont adoptées, et dont M. Dubrunfaut vient contester l'efficacité.

Une simple affirmation ne suffit pas pour faire disparaître de la science tous les résultats qu'elle contredit, cela est évident; mais, lorsqu'elle émane d'un savant connu, digne de considération par ses anciens travaux et par son

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. III, p. 257, 1841.

zèle, elle justifie les réserves des sceptiques, et l'on entend dire alors de divers côtés : Que sait-on? Les vapeurs n'ont-elles pas leurs mystères? Avant que l'ozone fût connu, pouvait-on distinguer les deux états de l'oxygène? M. Merget n'a-t-il pas montré que des traces de vapeur de mercure existent dans des gaz où on ne les soupçonnait pas? Pourquoi les gaz desséchés par l'acide sulfurique ne contiendraient-ils pas aussi des traces de vapeur d'eau? Qui a jamais vu un gaz ou même un corps quelconque *absolument pur?* Pourquoi voudrait-on qu'il soit possible d'obtenir un gaz *absolument sec?*

Sans doute, toutes ces questions peuvent être posées et peuvent être examinées; mais il faut distinguer.

Tout chimiste est bien convaincu qu'un *corps absolument pur* est un mythe; il se contente de *corps relativement purs*. Il tient pour tels ceux dont les caractères physiques sont conformes au type et dans lesquels les réactifs chimiques n'indiquent rien d'étranger. Celui qui affirme qu'un corps n'est pas pur est donc tenu de le prouver, soit par des caractères, soit par des réactions.

Par exemple, lorsque l'acide sulfurique concentré fut proposé et employé comme dessiccant pour les gaz, Berzélius éleva quelques objections. La tension de sa vapeur n'était pas nulle, disait-il, et l'on pouvait apprécier la présence de cet acide, par les sels de baryte, soit dans les gaz qu'il avait servi à dessécher, soit dans le vide de la machine pneumatique où il avait séjourné.

Comme il ne s'agissait pas là d'une appréciation, mais d'un fait, je n'hésitai point à le contrôler. Je démontrai, par des expériences directes et concluantes, que l'acide sulfurique exempt d'acide sulfureux ne fournissait rien de tel, et que 20 litres de gaz qui avaient traversé des tubes pleins de ponce sulfurique n'avaient pas fait naître le moindre trouble par leur passage dans une dissolution de chlorure de barium. Une coupe renfermant de l'acide sul-

[redacted]



furique concentré et un vase contenant du chlorure de barium sont demeurés en présence, pendant huit jours dans le vide, sans que le chlorure dissous ensuite dans l'eau ait accusé la présence de la moindre trace de sulfate de baryte.

Il n'y a donc aucune raison pour considérer les gaz desséchés par l'acide sulfurique, soit comme n'étant pas privés d'eau, soit comme renfermant des traces de vapeur d'acide sulfurique.

Toutefois, lorsqu'il s'agit de dessécher des gaz réducteurs, tels que l'hydrogène, il importe de ne pas négliger de maintenir à zéro les appareils contenant l'acide sulfurique.

Toutes les fois que l'acide phosphorique anhydre peut être employé, il n'y a pas lieu d'hésiter à lui donner la préférence. Cependant, sa préparation et son maniement sont difficiles, et rendent son usage bien moins commode que celui de l'acide sulfurique.

Je considère l'acide phosphorique anhydre comme le plus sûr des dessiccants connus ([1]). En effet, tant qu'il n'a pas perdu son apparence cotonneuse, on est certain qu'il n'a pas été saturé d'eau. Sous ce rapport, il offre un avantage que l'acide sulfurique ne possède pas, puisque rien dans l'apparence extérieure de ce liquide ne vient révéler s'il a absorbé assez d'eau pour détruire son pouvoir dessiccant ou pour l'atténuer.

Mais l'acide phosphorique contient parfois de l'acide phosphoreux dont les réactions sont de nature à troubler les expériences. Pour se mettre à l'abri de la présence de ce corps, M. Stas propose de volatiliser ([2]) l'acide phosphorique anhydre dans un courant d'oxygène ou d'air et de le recueillir directement dans les appareils condenseurs.

---

([1]) DUMAS, *Recherches sur la composition de l'eau* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 189; 1843).

([2]) STAS, *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques et les poids atomiques*, etc., p. 162; 1865.

Mais il ne faut jamais négliger de mettre la masse et la surface des dessiccants en rapport, soit avec le volume des gaz, soit avec la quantité d'eau qu'il s'agit de condenser. Les gaz doivent toujours rencontrer, à la sortie des appareils, des dessiccants absolument intacts et n'ayant rien absorbé qui ait pu affaiblir leur action. Il n'est pas moins nécessaire que la marche des gaz soit très-lente, et que leur contact avec les dessiccants très-divisés soit convenablement prolongé.

Les gaz desséchés par ces procédés sont-ils absolument privés d'eau? Je me garderai de l'affirmer, si l'on entend parler de quantités inappréciables à nos sens et à nos instruments. Il n'y a rien d'absolu dans le monde matériel, sans doute. Mais, sans multiplier les preuves à l'appui de ma conclusion, je me crois autorisé à répéter que les expériences propres à faire connaître l'existence de l'eau qui resterait dans les gaz réputés secs n'en accusent aucune quantité appréciable, soit par la balance, soit au moyen des réactions propres à l'eau considérée en masse, soit enfin à l'aide de celles qui caractérisent ses éléments, hydrogène et oxygène.

Lorsqu'on a desséché un gaz, au moyen de l'acide sulfurique récemment bouilli, il serait possible, dira-t-on, que ce gaz fût parvenu à un état hygrométrique en rapport avec son pouvoir absorbant, et qu'il ne fût plus susceptible d'abandonner la vapeur aqueuse qu'il aurait retenue après sa dessiccation. Ce gaz serait arrivé à un état d'équilibre hygrométrique, vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré.

Mais, comment cet équilibre resterait-il précisément le même, lorsqu'on substitue l'acide phosphorique anhydre à l'acide sulfurique bouilli?

Or, j'ai réalisé dix-neuf synthèses exactes de l'eau [1], qui ont produit plus d'un kilogramme d'eau. Dix d'entre

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VIII, p. 189.

[redacted]



elles ont été effectuées en desséchant le gaz hydrogène par de l'acide sulfurique bouilli; neuf, en le desséchant par l'acide phosphorique anhydre. Les résultats ont été sensiblement les mêmes, ainsi que le montre le tableau suivant.

Équivalent de l'hydrogène obtenu en pesant l'eau formée par le gaz desséché :

| 1° au moyen de l'acide sulfurique bouilli. | 2° au moyen de l'acide phosphorique anhydre. |
|---|---|
| 1249,6 | 1249,0 |
| 1248,0 | 1249,0 |
| 1247,2 | 1255,1 |
| 1254,6 | 1249,0 |
| 1255,0 | 1250,8 |
| 1253,3 | |
| 1248,9 | 1249,1 |
| 1254,8 | 1255,1 |
| 1256,2 | 1254,7 |
| 1252,2 | 1248,0 |
| 12519,8 | 11259,9 |

| | Équivalent de l'hydrogène. | |
|---|---|---|
| Oxygène.. = 100...... | 12,5198 | 12,5110 |
| Oxygène.. = 8...... | 1,0015 | 1,0008 |

Les résultats sont tellement semblables, dans les deux cas, qu'on doit conclure que le gaz avait été amené au même état hygrométrique par les deux dessiccants.

L'hydrogène desséché, par l'un ou par l'autre de ces procédés, disparaît comme gaz par la combustion et se convertit en eau. Celle-ci étant condensée, que deviendrait l'eau, dont on suppose que la vapeur remplissait l'espace occupé par le gaz hydrogène? L'état exceptionnel dans lequel elle se trouvait aurait disparu, sans doute, pour faire place à

[redacted]



un état voisin, sinon conforme, aux habitudes de l'eau ordinaire. Dès lors, nous aurions, à raison de 5 grammes d'eau, par mètre cube de gaz, plus de 10 grammes d'eau, qui auraient passé inaperçus, car j'ai brûlé plus de 2 mètres cubes d'hydrogène pour l'ensemble de mes expériences, soit dans les études préparatoires, soit dans les expériences définitives.

Dans ces dernières, celles qui sont inscrites au tableau précédent,

on a obtenu. . . . 945gr,479 eau,
avec . . . . . . . . 840,161 oxygène.

Or, si l'on soustrait du poids de cette eau les 5gr,8 d'eau que M. Dubrunfaut admettrait dans les 1160 litres de gaz hydrogène qu'on a brûlés pour la produire, on serait conduit aux conséquences suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| au lieu de. . . . | 945gr,479 eau, | on aurait | 939gr,679 eau, |
| provenant de . . | 840,161 oxygène, | » | 840,161 oxygène, |
| et de. . . . . . . | 105,318 hydrogène, | » | 99,518 hydrogène. |

L'équivalent de l'hydrogène, au lieu d'être sensiblement égal à 1, quand on représente l'oxygène par 8, ne serait plus que 0,9474.

Ce même équivalent serait réduit à 11,842, au lieu de 12,500, lorsqu'on prend l'oxygène pour 100.

En d'autres termes, l'eau qu'on regarde comme étant formée de

88gr,89 oxygène,
11,11 hydrogène.
―――
100,00

serait formée de

89gr,30 oxygène,
10,70 hydrogène,
―――
100,00

[redacted]



et, de conséquence en conséquence, on serait forcé de rejeter les nombres par lesquels on représente les densités de l'oxygène, de l'hydrogène et de la vapeur aqueuse, car la composition de l'eau en poids ne concorderait plus avec la composition de l'eau, déduite des volumes des gaz qui la constituent.

Je citerai encore l'exemple suivant :

M. Stas a effectué, il y a vingt ans [1], une série d'expériences qui offrent une grande analogie avec les précédentes. Il se proposait de vérifier le poids de l'équivalent du carbone, non plus en brûlant directement le carbone dans l'oxygène, mais en brûlant l'oxyde de carbone par l'oxyde de cuivre. De même que dans la synthèse de l'eau, il y avait donc à déterminer : 1° le poids de l'oxygène perdu par l'oxyde de cuivre; 2° le poids de l'acide carbonique condensé par la potasse.

On avait donc à dessécher l'oxyde de carbone arrivant sur l'oxyde de cuivre et à dessécher l'excès d'oxyde de carbone échappé à la combustion. On supposait que l'acide absorbé par la potasse était sec, le gaz qui lui avait donné naissance ne cédant plus rien à l'acide sulfurique concentré. On était donc placé dans les mêmes conditions que pour la synthèse de l'eau.

M. Stas avait constaté d'abord que, dans une expérience où l'on avait dégagé d'un côté de l'acide carbonique d'un carbonate et où de l'autre on l'avait condensé dans la potasse, le poids perdu dans le premier système et le poids gagné dans le second étaient demeurés parfaitement égaux.

Voici le résultat de deux expériences :

| Acide carbonique dégagé. | Acide carbonique recueilli. |
| --- | --- |
| 33$^{gr}$,144 | 33$^{gr}$,142 à 33$^{gr}$,148 |
| 27,071 | 27,067 |

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XVI, p. 5.

L'acide carbonique, desséché par l'acide sulfurique, était donc entré en combinaison avec la potasse, sans que rien fût venu accuser la moindre modification dans sa constitution comme gaz, et sans que rien d'étranger fût venu modifier son poids dans l'intervalle qui s'était écoulé depuis que, sorti d'un carbonate, il était rentré dans un autre.

M. Stas a fait ensuite huit expériences, qui produisaient 353gr,050 d'acide carbonique; en empruntant 128gr,367 d'oxygène à l'oxyde de cuivre pour brûler l'oxyde de carbone.

La moyenne donnait 75,04 pour l'équivalent du carbone ou 6,003, c'est-à-dire le nombre connu.

Ainsi, M. Stas avait produit et absorbé 156 litres de gaz oxyde de carbone, qu'il avait changés en acide carbonique, et dans lesquels se seraient trouvés 0gr,800 de vapeur aqueuse. Cependant, rien ne lui en aurait signalé la présence, ni pendant que l'acide carbonique conservait son état gazeux, ni au moment où la condensation faisait disparaître l'espace qu'il occupait, espace dans lequel M. Dubrunfaut suppose dissimulée sa vapeur d'eau exceptionnelle.

M. Stas fait remarquer que les témoins à acide sulfurique n'ont éprouvé que des modifications insignifiantes; le détail même de ses expériences indique, en effet, qu'ils n'ont pas changé de poids, ou bien qu'ils ont subi des variations d'un ou deux milligrammes.

Si l'on suppose que l'oxyde de carbone brûlé par M. Stas ait renfermé, par litre, 5 milligrammes de vapeur d'eau, qui, changeant nécessairement d'état, se seront confondus avec l'acide carbonique au moment de l'absorption de ce gaz, le calcul de ses expériences donnera pour l'équivalent du carbone

| | | |
|---|---|---|
| gr 74,42, | l'oxygène étant 100, au lieu de. | 75,04 |
| 5,95, | l'hydrogène étant 1 .......... | 6,003 |

[redacted]



nombres qui ne pourraient être modifiés de la sorte sans troubler tout ce qui est admis dans la chimie de précision.

M. Stas, ayant lu la Note de M. Dubrunfaut, m'écrit : « que des opinions à l'appui desquelles on ne cite aucune » expérience ne peuvent pas infirmer tout un ensemble » de travaux, et en particulier ceux que nous avons con- » sacrés, ensemble ou séparément, à la vérification des » poids atomiques.

» Des essais très-rigoureux, ajoute-t-il, répétés à un » quart de siècle de distance, par des moyens bien diffé- » rents, me permettent d'ajouter mon témoignage au vôtre » et d'affirmer que l'hypothèse de M. Dubrunfaut n'est » pas conforme à l'expérience. »

## RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS AROMATIQUES;

PAR M. AD. WURTZ.

---

PREMIER MÉMOIRE.

### TRANSFORMATION DES CARBURES AROMATIQUES EN PHÉNOLS.

On sait avec quelle facilité la benzine, le toluène, la naphtaline réagissent sur l'acide sulfurique fumant, pour former des acides sulfoconjugués. Ceux-ci résultent généralement de la réaction d'une molécule d'acide sulfurique sur une molécule du carbure d'hydrogène, avec élimination d'une molécule d'eau. Tels sont les acides généralement désignés sous le nom d'acide phénylsulfureux, toluylsulfureux, naphtylsulfureux. Toutefois, on connaît aussi des acides qui résultent de la réaction de deux molécules d'acide sulfurique sur une molécule d'hydrogène carboné. Tel est l'acide disulfonaphtalique ou naphtyldisulfureux découvert par Berzelius en 1837 et étudié par Laurent. Tous ces acides résultent de la réduction de l'acide sulfurique, et sont





formés, en réalité, par la substitution d'un ou de plusieurs restes $SO^3H$ à un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

$$\underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}} + SO^4H^2 = \underbrace{C^6H^5(SO^3H)}_{\text{Acide phényl-sulfureux.}} + H^2O,$$

$$\underbrace{C^{10}H^8}_{\text{Naphtaline.}} + 2SO^4H^2 = \underbrace{C^{10}H^6\begin{cases}SO^3H\\SO^3H\end{cases}}_{\text{Acide naphtyldisulfureux.}} + 2H^2O.$$

Les acides dont il s'agit sont évidemment analogues à l'acide éthylsulfureux que Lœwig et Weidmann ont obtenu en 1837, en oxydant le mercaptan, et dont de nombreux congénères ont été découverts dans ces derniers temps et décrits sous le nom d'acides « sulfoniques » (1).

Or, on sait que l'acide éthylsulfureux se dédouble sous l'influence d'un excès de potasse fondante, en sulfite et en alcoôl. Il m'a donc semblé que l'acide phénylsulfureux et ses congénères devraient éprouver par l'action de la potasse un dédoublement en sulfite et en phénols.

$$\underbrace{C^6H^5SO^3K}_{\text{Phénylsulfite de potassium.}} + KHO = \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{SO^3K^2}_{\text{Sulfite de potassium.}}$$

L'expérience a confirmé ces prévisions. Lorsqu'on fond les acides sulfoconjugués des carbures aromatiques avec un excès de potasse, au creuset d'argent, on les convertit en phénols.

(1) M. Strecker a découvert un mode de formation très-intéressant de ces acides et qui prouve qu'ils résultent réellement de la réduction de l'acide sulfurique. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 434. Ils se forment, en effet, par la réaction directe d'un sulfite $SO^3R^2$ sur des composés chlorés ou bromés : le chlore ou le brome de ceux-ci enlevant un atome de métal R au sulfite, le reste sulfureux $(SO^3R)'$ prend la place du chlore ou du brome dans le composé organique. C'est ainsi que se forment les acides méthyl- et éthylsulfureux par l'action de l'iodure de mé-

[redacted]



MM. Dusart [1] et Kekulé [2] ont appelé, en même temps

---

thyle ou d'éthyle sur le sulfite de sodium. Quelques-uns de ces acides « sulfoniques » méritent une mention spéciale. Tels sont :

| | |
|---|---|
| L'acide méthine-trisulfonique.......... | $CH(SO^3H)^3$, |
| L'acide glycéryltrisulfonique (Theil Kuhl). | $CH^2.SO^3H$ — $CH.SO^3H$ — $CH^2.SO^3H$ |
| L'acide éthylène-disulfonique (disulfétholique de MM. Hofmann et Buckton).... | $CH^2.SO^3H$ — $CH^2.SO^3H$ (*) |
| L'acide iséthionique.................... | $CH^2.SO^3H$ — $CH^2(OH)$, |
| L'acide oxéthylène disulfonique.......... | $CH^2.SO^3H$ — $CH\{OH, SO^3H\}$ |
| L'acide sulfacétique.................... | $CH^2.SO^3H$ — $CO^2H$, etc. |

Lorsqu'on les décompose par la potasse en excès, ces acides forment généralement des sulfites et des alcools. Leur stabilité est remarquable, et l'on sait que l'acide éthylsulfureux $C^2H^5.SO^3$ résiste à l'ébullition avec une solution de potasse.

Lorsque cet acide est décomposé par l'action de la potasse fondante, le groupe (OH) se substitue au groupe $SO^3K$ et celui-ci se convertit en sulfite en fixant K.

Les autres acides sulfoniques se décomposent d'une manière analogue. L'acide iséthionique devrait donner du glycol par l'action de la potasse fondante,

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2.SO^3K \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}}_{\text{Iséthionate de potasse.}} + KOH = \underbrace{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{SO^3K^2}_{\text{Sulfite de potasse.}}$$

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 859.

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 749. Mes propres recherches se trouvent consignées dans le même volume et dans le même numéro, p. 749.

(*) Cette formule a été attribuée par erreur, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 478, à l'acide oxéthylène-disulfonique qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iséthionique et qui renferme un atome d'oxygène de plus que l'acide éthylène-disulfureux ou disulfonique.

que moi, l'attention des chimistes sur cette méthode, qui a pris une grande généralité.

Je vais indiquer brièvement mes propres expériences.

1° Transformation de la benzine en phénol.

On convertit la benzine en acide phénylsulfureux par les procédés connus. Le phénylsulfite de potassium parfaitement sec est mêlé avec deux fois son poids de potasse caustique, ou mieux d'un mélange de potasse et de soude caustique, et le mélange est chauffé au bain d'huile à une température comprise entre 250 et 300 degrés. Il est plus commode de le chauffer par petites portions dans une capsule en argent, mais il faut avoir soin de remuer constamment le mélange, afin d'éviter qu'il ne noircisse sur quelques points. Après le refroidissement, on dissout la masse dans l'eau et l'on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique. Le phénol vient former une couche d'un brun foncé à la surface du liquide; une autre portion reste dissoute dans ce dernier. On peut décanter la couche liquide et la soumettre à la distillation, mais il est préférable d'agiter le tout avec de l'éther, de filtrer le liquide éthéré et de distiller l'éther.

Le phénol impur qui reste est purifié par distillation fractionnée.

J'ai obtenu ainsi du phénol pur sous forme d'une masse cristalline parfaitement incolore, très-fusible. Le point d'ébullition a été trouvé à 186 degrés. L'analyse suivante démontre la nature du produit obtenu :

$0^{gr},2435$ de matière ont donné : $0^{gr},1432$ d'eau et $0^{gr},6865$ d'acide carbonique.

En centièmes :

| | Expérience. | Théorie. |
|---|---|---|
| Carbone........... | 76,89 | 76,59 |
| Hydrogène......... | 6,53 | 6,38 |

Cette analyse a été faite avec les dernières parties du liquide qui avait passé à la distillation : de là le léger excès de carbone.

### 2° Transformation du toluène en crésols.

Le toluène qui a été employé pour ces expériences a été retiré d'un produit commercial provenant du goudron de houille. Ce produit, que l'industrie livre aujourd'hui en si grandes quantités, a été purifié par des distillations fractionnées. Le carbure d'hydrogène purifié a passé à la distillation à 110 degrés. Il a été converti en acide toluylsulfureux, et le toluylsulfite de potassium a été décomposé par un excès d'alcali. La réaction s'accomplit selon l'équation

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^3K\end{cases}}_{\text{Toluylsulfite de potassium}} + KHO = \underbrace{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}}_{\text{Crésol.}} + \underbrace{SO^3K^2}_{\text{Sulfite de potassium}}.$$

Toutefois, elle n'est pas aussi simple que l'indique l'équation précédente. On a observé, en effet, que le crésol formé n'est pas un produit homogène. Lorsqu'il est exposé à une basse température, il se solidifie en partie. Il est formé, en réalité, par un mélange de deux crésols isomériques, l'un solide, l'autre liquide, et cette circonstance est due à la formation simultanée de deux acides sulfoconjugués, par l'action de l'acide sulfurique sur le toluène. Ces deux acides isomériques ont été isolés et décrits depuis par MM. Engelhardt et Latschinoff (1), et par Mlle Anna Wolkow (2). Ils donnent par l'action de la potasse deux crésols isomériques eux-mêmes. Dans la théorie de M. Kékulé, cette isomérie s'explique sans effort, par les positions différentes où sont greffées, dans le noyau benzique, les chaînes

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 321.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 615.

latérales $CH^3$ et $SO^3H$ dans les acides sulfoconjugués, et les chaînes latérales $CH^3$ et OH dans les crésols ([1]) :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\SO^3H\end{matrix}\right.,}_{\text{Acides toluylsulfureux.}} \qquad \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right..}_{\text{Crésols.}}$$

Une portion des crésols ainsi formés succombe à l'action oxydante de la potasse. A la température élevée où la réaction s'accomplit, le groupe $CH^3$ des crésols se convertit, en effet, en carboxyle CO.OH, et, par suite de cette oxydation, l'un des crésols se transforme en acide salicylique, l'autre en acide paroxybenzoïque ([2]) :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.,}_{\text{Crésols.}} \qquad \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right..}_{\text{Acides salicylique et paroxybenzoïque.}}$$

Cela dit, je passe à la description de l'une des opérations qui ont été faites pour convertir le toluène en crésols.

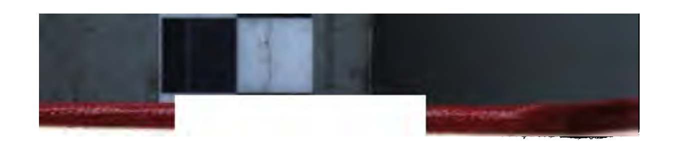
300 grammes de toluène, bouillant de 110 à 110°,5, ont été ajoutés, par petites portions, à 500 grammes d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique ordinaire et d'acide sulfurique fumant. La réaction s'accomplit à la température ordinaire, par l'agitation; l'acide toluylsulfureux obtenu est solide. On l'a dissous dans l'eau, on a neutralisé par le carbonate de baryte, et l'on a converti le toluylsulfite de baryum en toluylsulfite de potassium. On a obtenu 635 grammes de ce sel sec.

Le toluylsulfite de potassium a été décomposé par un mé-

---

([1]) Le principe de ces isomères a été souvent indiqué dans ces *Annales*, notamment dans le Mémoire de M. Kékulé (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. VIII, p. 158, et récemment 4e série, t. XX, p. 283).

([2]) BARTH, *Ann. der Chem. und Pharmac.*, t. CLII, p. 91.





lange de 60 parties de potasse caustique avec 40 parties de soude caustique. Pour cela, on l'a fondu par petites portions, au creuset d'argent, avec le double de son poids de ce mélange de potasse et de soude.

La masse fondue ayant été dissoute dans l'eau, on a décomposé la solution par l'acide chlorhydrique : il s'est séparé du crésol brut. On a agité ce produit avec une solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque, qui en a extrait de l'acide paroxybenzoïque et de l'acide salicylique. La partie insoluble ayant été soumise à la distillation, le thermomètre s'est élevé rapidement à 190 degrés. On a obtenu 200 grammes de produit passant au-dessus de cette température. Ce produit ayant été soumis à la distillation fractionnée, on a recueilli à part ce qui a passé au delà de 198 degrés. Cette portion a été abandonnée à une température de quelques degrés au-dessous de zéro pendant les froids de l'hiver : elle s'est remplie d'une masse de petits cristaux incolores.

Après compression à une basse température, entre des feuilles de papier, on a obtenu une masse solide, parfaitement incolore, qui a été soumise à l'action d'une très-forte presse. La masse parfaitement sèche ainsi obtenue a été divisée dans un mortier, humectée avec une petite quantité d'éther, et soumise rapidement à une nouvelle et forte compression. Ainsi purifiée, elle était d'un blanc de neige, et présentait le point de fusion 34°,5. A la suite d'un nouveau traitement par l'éther et d'une nouvelle compression, ce point de fusion ne s'est pas élevé.

Le corps ainsi obtenu est la modification solide du crésol. Il se présente sous forme d'une masse blanche cristalline, fusible à 34°,5. Il bout de 201°,5 à 202 degrés, sous la pression de 758 millimètres, la tige du thermomètre plongeant dans la vapeur. Conservé à la lumière diffuse, il s'est maintenu longtemps incolore.

Sa composition répond à la formule $C^7H^8O$, comme le prouvent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},2566$ d'un échantillon bouillant de 198 à 200 degrés ont donné $0^{gr},7265$ d'acide carbonique et $0^{gr},1675$ d'eau;

II. $0^{gr},2295$ d'un échantillon pur (bouillant de 201°,5 à 202 degrés) ont donné $0^{gr},6510$ d'acide carbonique et $0^{gr},1557$ d'eau.

En centièmes :

| | Expériences | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | Théorie. |
| Carbone.... | 77,20 | 77,36 | 77,77 |
| Hydrogène.. | 7,41 | 7,53 | 7,40 |
| Oxygène.... | » | » | 14,83 |
| | | | 100,00 |

La modification liquide du crésol imprègne les papiers entre lesquels le crésol solide a été comprimé. Comme on ne pouvait espérer l'obtenir à l'état de pureté, on ne l'a pas étudié de près, le liquide devant nécessairement retenir à l'état de solution une certaine quantité de la modification solide.

Toutefois, on a fait un certain nombre d'analyses de ces mélanges liquides, et l'on a cru remarquer que leur point d'ébullition était situé au-dessous de celui de la modification solide.

On a analysé des échantillons qui avaient passé à la distillation de 190 à 195 degrés, et de 195 à 198 degrés :

I. $0^{gr},188$ d'un produit passant entre 190 et 195 degrés ont donné $0^{gr},533$ d'acide carbonique et $0^{gr},188$ d'eau;

II. $0^{gr},1405$ d'un produit passant de 195 à 198 degrés ont donné $0^{gr},398$ d'acide carbonique et $0^{gr},104$ d'eau.

En centièmes :

| | I. | II. | Théorie. |
|---|---|---|---|
| Carbone..... | 77,32 | 77,25 | 77,77 |
| Hydrogène... | 7,50 | 8,24 | 7,40 |
| Oxygène..... | » | » | 14,83 |
| | | | 100,00 |

[redacted]



On a mentionné plus haut la formation des acides salicylique et paroxybenzoïque dans la réaction de la potasse sur le toluylsulfite de potassium. En décomposant par l'acide chlorhydrique la solution ammoniacale de ces acides, on en a obtenu environ 10 grammes. On les a séparés mécaniquement, l'acide paroxybenzoïque qui formait des cristaux en groupes concentriques étant facile à distinguer de l'acide salicylique qui était en aiguilles très-fines. Ces deux acides dérivaient évidemment par oxydation des deux crésols isomériques, le crésol solide donnant par oxydation de l'acide paroxybenzoïque [1], et le crésol liquide de l'acide salicylique. Le premier appartient à la parasérie, l'autre à la métasérie (*voir* ces *Annales*, 4e série, t. XXII, p. 383).

#### 4° Transformation du xylène en xylénols.

Du xylène bouillant à 139 degrés, et qui avait passé entièrement à la distillation entre 138 et 140 degrés, a été agité avec deux fois son volume d'acide sulfurique ordinaire. Il s'y est dissous abondamment. Finalement, le tout a été chauffé au bain-marie pour compléter la solution. La liqueur refroidie a été étendue d'eau et saturée par le carbonate de baryte. La solution filtrée renfermant le xylénylsulfite de baryum a été décomposée exactement par le carbonate de potasse, et le xylénylsulfite de potassium ainsi obtenu a été réduit par l'évaporation, desséché et fondu par petites portions au creuset d'argent, avec le double de son poids de potasse caustique. La masse refroidie ayant été dissoute dans l'eau, la solution a été sursaturée par l'acide chlorhydrique, et le xylénol séparé a été dissous dans l'éther. La solution a laissé, après l'évaporation de l'éther, un produit liquide doué de l'odeur caractéristique

(1) Mlle Anna Wolkow a obtenu 11 grammes d'acide paroxybenzoïque en décomposant, par la potasse, 550 grammes de paratoluylsulfite de potassium (*loco. cit.*, p. 322).

des phénols, et qui a passé à la distillation vers 210 degrés. Le liquide incolore ainsi obtenu, ayant été abandonné à lui-même pendant les grands froids de l'hiver de 1867 à 1868, s'est pris en une masse cristalline. Les cristaux ont été débarrassés par compression, à une basse température, entre des doubles de papier, d'une partie demeurée liquide. La masse solide a été dissoute dans l'éther, et la solution a été abandonnée à l'évaporation spontanée, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'éther se fût volatilisée. On a obtenu ainsi des cristaux, qui ont été déposés avec l'eau mère qui les imprégnait sur des doubles de papier à filtrer, et soumis de nouveau à une forte compression. La masse blanche ainsi obtenue a été purifiée par distillation : c'est le xylénol solide.

D'un autre côté, on a distillé avec de l'eau les papiers qui s'étaient imprégnés du liquide qui était demeuré interposé entre les cristaux du produit brut. Il a passé avec les vapeurs aqueuses un liquide presque insoluble dans l'eau, qui a été déshydraté et purifié par distillation : c'est le xylénol liquide.

*Xylénol solide*, $C^8H^{10}O$. Ce corps se dépose de sa solution éthérée en lames brillantes parfaitement incolores, et qui prennent un éclat nacré par la compression.

Ils fondent à 75 degrés, et le liquide entre en ébullition à 213°,5 (la boule et la tige du thermomètre étant baignées par la vapeur). Par le refroidissement, le xylénol fondu se prend en une masse blanche cristalline. Il éprouve par la solidification une contraction notable, laquelle, pour une différence de température comprise entre 81 et 69 degrés, s'élève à plus d'un dixième du volume. Pour apprécier cette contraction, on a procédé de la manière suivante : on a rempli de xylénol, fondu à 81 degrés, un tube à densité ordinaire, de manière à faire affleurer le liquide au sommet du tube capillaire qui sépare le tube lui-même du réservoir supérieur. On a versé ensuite dans celui-ci du mercure, et l'on a laissé refroidir à 69 degrés. Par suite de la

[redacted]



contraction produite par la solidification, il est rentré dans le tube une certaine quantité de mercure, qui a été recueillie et pesée, et dont le volume indiquait la contraction produite.

Lorsqu'on chauffe le xylénol dans un vase spacieux à une température supérieure à son point de fusion, il émet des vapeurs abondantes, lesquelles se condensent à la partie supérieure du vase, en cristaux légers et très-brillants.

Le xylénol solide se dissout abondamment dans l'alcool et dans l'éther. Il est doué d'une odeur particulière persistante, et rappelant celle du phénol. Fondu, il possède une densité de 0,9709 à 81 degrés.

*Xylénol liquide*, $C^8H^{10}O$. C'est un liquide incolore fortement réfringent, doué d'une odeur marquée de phénol; sa densité est 1,036 à zéro, et 0,9700 à 81 degrés. Son coefficient de dilatation entre ces limites de température est égal à 0,000868. Son point d'ébullition est situé à $211^\circ,5$ sous la pression de $759^{mm},7$, la boule et la tige du thermomètre étant plongées dans la vapeur. Le xylénol est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout en petite quantité dans l'eau, et peut dissoudre lui-même une trace de ce liquide. Je donne avec une certaine réserve les indications concernant les propriétés physiques du xylénol liquide. Il est à remarquer, en effet, que, bien qu'il soit demeuré liquide à une basse température, il doit tenir en dissolution une certaine quantité de son isomère solide.

Quant au fait de l'isomérie entre le xylénol solide et le xylénol liquide, il est établi par les analyses suivantes, qui conduisent pour l'un et l'autre à la formule $C^8H^{10}O$ :

I. $0^{gr},2410$ de xylénol solide ont donné $0^{gr},187$ d'eau et $0^{gr},690$ d'acide carbonique;

II. $0^{gr},222$ de xylénol solide ont donné $0^{gr},178$ d'eau et $0^{gr},635$ d'acide carbonique;

III. $0^{gr},196$ de xylénol solide ont donné $0^{gr},151$ d'eau et $0^{gr},564$ d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},268$ de xylénol liquide et distillé sur la baryte caustique ont donné $0^{gr},208$ d'eau et $0^{gr},773$ d'acide carbonique;

V. $0^{gr},295$ du même produit distillé, sous la pression de 10 millimètres et ayant passé de 110 à 120 degrés, ont donné $0^{gr},220$ d'eau et $0^{gr},845$ d'acide carbonique.

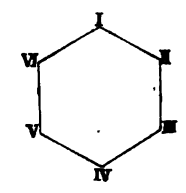
En centièmes :

| | Xylénol solide. | | | Xylénol liquide. | | Théorie. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | |
| Carbone... | 78,08 | 78,01 | 78,47 | 78,66 | 78,12 | 78,60 |
| Hydrogène. | 8,62 | 8,90 | 8,55 | 8,60 | 8,28 | 8,19 |
| Oxygène... | » | » | » | » | » | 23,21 |
| | | | | | | 100,00 |

Les résultats les plus corrects ont été obtenus avec les échantillons nos III et IV. Ce dernier avait été distillé sur la baryte caustique, qui a retenu un peu d'eau, et peut-être une petite quantité d'acide.

L'isomérie entre les deux xylénols qui viennent d'être décrits est due aux positions différentes qu'occupent dans le noyau benzique, les deux chaînes $CH^3$ et le groupe OH, ce dernier prenant dans le xylénol la place qu'occupe dans l'acide xylénylsulfureux correspondant, le groupe $SO^3H$. On sait d'ailleurs qu'il existe trois xylènes isomériques l'un avec l'autre, savoir : l'orthoxylène de MM. Bieber et Fittig, le métaxylène ou isoxylène [1] et le méthyltoluène [2], ce dernier appartenant à la parasérie.

En se reportant à la construction graphique de M. Kékulé, tant de fois citée,




[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVI, p. 446.
[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 451.

[redacted]



on prévoit l'existence de divers acides xylénylsulfureux. Dans l'orthoxylène

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{II}}, \end{array} \right.$$

où les chaînes méthyliques occupent les positions 1.2, le groupe $SO^3H$ peut se placer aux positions 3 ou 4. Dans l'isoxylène

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{III}}, \end{array} \right.$$

où les groupes méthyliques occupent les positions 1.3, le sulfoxyle $SO^3H$ peut se placer aux positions 2.4.5. Enfin, dans le paraxylène

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{IV}}, \end{array} \right.$$

où les groupes méthyliques occupent les positions 1.4, le groupe sulfoxyle ne peut se placer qu'à côté d'un des groupes méthyliques; il ne doit donc exister qu'un seul acide paraxylylsulfureux. En tout, la théorie prévoit donc l'existence de six acides xylylsulfureux, et par conséquent de six xylénols isomériques, savoir :

| Orthoxylénols. | Métaxylénols. | Paraxylénol. |
| --- | --- | --- |
| $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{II}}, \\ OH^{\mathrm{III}} \end{array} \right.$ | $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{III}}, \\ OH^{\mathrm{II}} \end{array} \right.$ | $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{IV}}. \\ OH^{\mathrm{V}} \end{array} \right.$ |
| $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{II}}. \\ OH^{\mathrm{IV}} \end{array} \right.$ | $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{III}}, \\ OH^{\mathrm{IV}} \end{array} \right.$ | |
| | $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^{3\,\mathrm{I}} \\ CH^{3\,\mathrm{III}}. \\ OH^{\mathrm{V}} \end{array} \right.$ | |

Le xylène sur lequel on a opéré provenait du goudron de houille, et l'on sait qu'il est constitué en grande partie par de l'isoxylène ou métaxylène. Les xylénols qui en dé-





rivent sont donc principalement des métaxylénols. Mais, parmi les deux xylénols décrits dans ce Mémoire, seule la modification solide offre les caractères d'une substance parfaitement homogène. Le xylénol liquide peut être un mélange : il en est certainement ainsi du xylénol liquide décrit par M. Wroblewski, et qui devait renfermer la modification solide.

*Conclusion.* — Les faits exposés dans ce Mémoire prouvent qu'en traitant les carbures d'hydrogène aromatiques par l'acide sulfurique, et en décomposant les acides sulfoconjugués ainsi formés par la potasse, on obtient des phénols. Cette méthode offre une grande généralité, et est devenue depuis 1867 l'objet de nombreux travaux, comme le prouvent, du reste, les citations que j'ai faites dans le cours de cet écrit. J'ajoute que l'industrie s'en est emparée, et que l'une des phases de la remarquable transformation de l'anthracène en l'alizarine repose sur l'emploi de l'acide sulfurique (1).

## SUR LA DIFFUSION DES VAPEURS MERCURIELLES;

PAR M. A. MERGET,

Professeur de physique à la Faculté des Sciences de Lyon.

Les seuls travaux dont la diffusion des vapeurs mercurielles ait été l'objet sont ceux de Faraday, qui datent déjà de près d'un demi-siècle, et dont les conclusions n'ayant jamais été contestées pendant cette longue période, sont acceptées comme exprimant des vérités acquises à la science.

(1) MM. GRAEBE et LIEBERMANN obtiennent, comme on sait, l'alizarine en traitant l'anthraquinone par le brome et en décomposant l'anthraquinone dibromée par la potasse. Dans ce traitement, on remplace aujourd'hui le brome par l'acide sulfurique, et l'on fond le composé « disulfonique » avec la potasse. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXI, p. 297.)

[redacted]



On sait que l'illustre physicien anglais employait, comme réactif, une feuille d'or qu'il suspendait au-dessus du mercure, et qui devait blanchir par amalgamation ou conserver sa couleur, suivant qu'il y aurait, ou non, émission de vapeurs. Après deux expériences, l'une positive, l'autre négative, et en s'autorisant d'ailleurs de faits précédemment observés par H. Davy, relativement à la transmission de l'électricité dans le vide barométrique, il fut amené à formuler les deux conclusions suivantes :

1° Que le phénomène de la vaporisation du mercure n'est pas continu, et qu'il cesse absolument de se produire à la limite inférieure de — 7 degrés environ ;

2° Que, pour des températures supérieures à cette limite et dans une étendue de l'échelle thermométrique qu'il laisse indécise, les vapeurs émises, contrairement à la loi générale de diffusion des fluides élastiques, forment au-dessous du liquide générateur une couche de très-faible épaisseur, laquelle atteindrait à peine quelques centimètres à la température ordinaire.

Ces conclusions sont en contradiction flagrante : d'une part, avec les déductions des formules empiriques ou théoriques, qui expriment les tensions maximums des vapeurs des liquides parfaits, en fonction de la température, et qui toutes tendent à faire admettre implicitement la continuité du phénomène d'évaporation ; d'autre part, avec les idées qui ont cours maintenant sur la constitution et les propriétés des fluides élastiques.

On s'accorde assez généralement aujourd'hui à considérer les gaz et les vapeurs, comme composés de molécules qui se meuvent dans tous les sens, avec des vitesses moyennes considérables, lesquelles dépendent, pour chacun d'eux, de sa nature et de sa température.

Quant aux vapeurs, tout en jouissant, une fois formées, des propriétés générales des gaz, leur formation elle-même s'expliquerait par une véritable projection de molécules

détachées de la masse du liquide générateur, et s'échappant de sa surface libre, avec des vitesses moyennes dirigées de bas en haut, qui croîtraient avec leur température, et qui devraient les porter à la hauteur, d'où elles acquerraient en tombant, la même vitesse de chute.

Les expériences de Faraday ne m'ont paru assez décisives, ni par le nombre ni par la rigueur, pour que leur opposition avec une théorie aussi plausible que la théorie dynamique des gaz, n'autorisât pas quelques doutes contre leur exactitude.

Ces doutes m'ont conduit à les reprendre, et ma première préoccupation a été de me procurer un réactif plus impressionnable aux vapeurs mercurielles que l'or en lames; plusieurs peuvent lui être avantageusement substitués, et parmi eux les plus sensibles sont les solutions salines des métaux précieux.

Étendues sur du papier ordinaire, après addition de substances hygrométriques qui retardent leur dessiccation, ces solutions sont réduites par les vapeurs du mercure, conformément aux lois de Richter. Le métal réduit recouvre le papier et lui communique des teintes de plus en plus foncées qui aboutissent définitivement au noir, mais avec des tons variables, suivant la nature des métaux, et assez nettement caractéristiques pour chacun d'eux.

Les sels les plus usuels des métaux précieux, tels que l'azotate d'argent, les chlorures solubles d'or, de platine, de palladium et d'iridium, sont ceux qui donnent les meilleurs effets dans la préparation des papiers sensibles; cependant comme la sensibilité de l'azotate d'argent s'exalte en présence de l'ammoniaque, par suite de l'action de cette base sur l'azotate de mercure formé, j'ai pensé qu'il y aurait avantage à le rendre ammoniacal, et l'expérience a confirmé cette prévision.

L'azotate ammoniacal d'argent, avec lequel on tire quelques traits à la plume sur une bande de papier ordinaire,

fournit donc le meilleur réactif pour la révélation des vapeurs mercurielles. Comme les papiers qui en sont imprégnés se teintent, quoique très-faiblement, à la lumière, et qu'ils s'altèrent encore dans l'obscurité, quoique plus lentement, on devra renoncer à l'emploi de ce sel dans les recherches de longue durée, ou dans celles qui seraient faites avec une lumière trop vive, telle que celle des rayons solaires directs. On le remplace comme agent sensibilisateur, en pareil cas, par les chlorures de palladium et de platine, qui sont à peu près inaltérables, soit photochimiquement, soit spontanément.

En employant, suivant l'occasion, l'un ou l'autre de ces trois papiers réactifs, j'ai constaté :

1° Que la vaporisation du mercure est un phénomène continu, qui n'est même pas interrompu par la solidification de ce métal;

2° Que les vapeurs émises possèdent un pouvoir diffusif considérable, lequel, sans être exactement mesurable, ne semble cependant pas trop s'écarter de l'ordre de grandeur que lui assignent, *à priori*, les déductions de la théorie dynamique des gaz.

La seconde de ces constatations résulte d'observations faites dans des locaux très-vastes et très-élevés, où j'ai retrouvé, depuis le plancher jusqu'au plafond, les vapeurs de mercure émises par des surfaces évaporatoires assez faibles de ce métal.

La première résulte d'une série de très-nombreuses expériences, faites à toutes les températures comprises entre + 25 et — 26 degrés; et de quatre expériences, faites aux températures de — 30, — 35, — 40 et — 44 degrés.

Comme dernier trait de ressemblance des vapeurs mercurielles avec les autres fluides élastiques, je signale la propriété qu'elles possèdent d'être condensées par un certain nombre de corps absolument dépourvus de toute action chimique sur elles, tels que le charbon, le platine, etc., et

de traverser avec une extrême facilité les corps poreux, tels que le bois, la porcelaine dégourdie, etc.

Des faits qui précèdent, on peut tirer de nombreuses applications dont j'indiquerai seulement les principales.

Je constate d'abord, dans le domaine de l'analyse chimique, l'accroissement de précision et de sensibilité que l'emploi du papier réactif à l'azotate d'argent ammoniacal donne aux procédés pour la recherche qualitative du mercure.

On sait que, dans ceux de ces procédés où l'on emploie la voie humide, on détermine, sur une lame de cuivre, par simple précipitation, ou sur une lame d'or, par précipitation électrochimique, la formation d'un amalgame qu'on reconnaît, d'une part, à sa teinte blanche, d'autre part, à la disparition de cette teinte quand on chauffe. Mais, si les liqueurs essayées ne contiennent pas des proportions de mercure assez notables, on n'obtient plus que des nuances d'un caractère trop indécis pour en rien conclure. Dans ces cas douteux, où l'œil ne discerne aucune trace d'amalgamation, si celle-ci s'est produite à un titre quelconque, il suffit d'appliquer la lame de cuivre ou d'or sur le papier à l'azotate d'argent ammoniacal, pour obtenir une coloration brune caractéristique de la présence du mercure.

J'ai pu, de cette façon, démontrer la présence de ce métal dans des solutiens de bichlorure au $\frac{1}{1000000}$.

Dans les procédés par la voie sèche, les vapeurs mercurielles qu'on met en liberté viennent se déposer sur les parties froides des appareils où l'on essaye de les réunir en gouttelettes visibles à l'œil nu ou au microscope; mais celles-ci ne seront pas apparentes, si l'on opère sur de trop petites quantités de mercure. Les moindres traces de vapeurs, absolument insuffisantes pour donner un dépôt perceptible, sont nettement accusées, au contraire, par le papier sensibilisé au moyen des sels d'argent.

Réciproquement, les sels des métaux précieux se distin-

guent de tous les autres par les effets de coloration qui résultent de leur exposition aux vapeurs mercurielles; les nuances propres des teintes foncées qu'ils prennent alors sont même, dans une certaine mesure, caractéristiques de l'espèce du métal.

Les sels de platine et d'iridium, en raison de l'inaltérabilité des métaux constituants, peuvent servir à tracer, à la plume ou au pinceau, non-seulement sur le papier, mais aussi sur les surfaces de tout corps incapable de les modifier chimiquement, des caractères ou dessins qui, après réduction par les vapeurs mercurielles, sont inattaquables par la presque totalité des agents chimiques.

On trouve donc, dans l'emploi combiné de ces sels et des vapeurs de mercure, des éléments d'une mise en œuvre très-facile, pour la confection d'encres indélébiles propres à écrire ou à dessiner sur papier, linge, bois, etc.

Composées avec les sels d'or, de palladium et d'argent, ces encres, quoique moins inaltérables, peuvent cependant être avantageusement utilisées dans quelques cas particuliers.

Au lieu d'employer les solutions de ces divers sels en qualité d'encres d'écriture ou de dessin, on peut les étendre en couches minces sur du papier ordinaire et les exposer ensuite aux vapeurs émises par les traits de caractères ou de dessins préalablement mercurisés.

En renversant ainsi la question, je suis arrivé à résoudre dans des conditions nouvelles le problème de l'impression photographique, sans lumière.

Il me suffit, pour cela, d'exposer un positif sur verre, ou même sur papier, quand il est convenablement préparé aux vapeurs de mercure que l'argent réduit peut condenser avec une très-grande énergie, et qu'il abandonne ensuite lorsqu'on presse le cliché sur une feuille de papier sensibilisée avec la solution d'un sel quelconque des métaux précieux.

Les épreuves ainsi imprimées, quand elles proviennent

d'un sel d'argent, se virent et se fixent par les procédés usités en photographie. Quand elles proviennent d'un sel d'or, de palladium, de platine ou d'iridium, le virage se trouvant naturellement supprimé, le fixage s'obtient par un simple lavage à l'eau ordinaire, et les épreuves, après cette unique et très-simple manipulation, sont désormais absolument inaltérables à la lumière et à tous les agents atmosphériques. De plus, celles qui sont formées par du platine ou de l'iridium réduits sont indélébiles, et ne peuvent être détruites que par des agents chimiques qui altéreraient, en même temps, très-profondément, la pâte du papier d'impression.

Aux clichés sur verre, on peut évidemment substituer avec avantage des planches métalliques préparées pour la gravure, soit par l'application de procédés photochimiques, soit par le travail de la pointe, à la condition de mercuriser préalablement les parties de ces planches où le métal a été mis à vif.

On peut obtenir également des positifs, en prenant pour point de départ un négatif sur papier qu'on place sur une feuille imprégnée du sel d'argent ammoniacal. On recouvre le négatif d'une plaque de cuivre amalgamée et on superpose à celle-ci une brique chaude. Pourvu que le négatif soit imprimé à l'encre lithographique ou typographique grasse et que les noirs soient bien garnis d'encre, on obtient des épreuves très-satisfaisantes, qu'on lave à grande eau, qu'on vire et qu'on fixe au chlorure d'or et à l'hyposulfite.

La perméabilité des corps poreux aux vapeurs mercurielles m'a permis de prendre, sur papier sensibilisé, des empreintes de feuilles et de tiges, qui, non-seulement reproduisent avec la fidélité la plus irréprochable les plus fins détails du modèle, mais les font même plus vigoureusement ressortir, par suite d'effets très-marqués de contraste. Prises sur des modèles de choix, ces empreintes fourniront des collections intéressantes de types pour les démonstrations

[redacted]



de la botanique, et le procédé qui m'a servi à les obtenir pourra certainement être utilisé dans plus d'une recherche d'anatomie et de physiologie végétales.

Pour obtenir ces empreintes de bois, par exemple, on pose, par une de ses faces exactement plane, un mince rondin de bois sur du papier préparé à l'azotate d'argent ammoniacal. On recouvre le rondin d'une plaque de cuivre amalgamée, superposée d'une brique chaude. On obtient ainsi, en quelques minutes, une épreuve représentant avec fidélité la structure du bois. On la lave à grande eau, on la vire et on la fixe simultanément par son immersion dans un bain contenant, par exemple, 1 gramme de chlorure d'or et 200 grammes d'hyposulfite de soude par litre d'eau.

J'obtiens une véritable impression typographique avec une gravure sur bois dont je mouille les reliefs au moyen de la solution d'un sel des métaux précieux et que j'applique en pressant simplement à la main sur un papier ordinaire. Il suffit d'exposer ensuite ce papier aux vapeurs mercurielles pour révéler l'empreinte ainsi formée. Bien entendu, qu'il convient d'épaissir la solution pour empêcher les traits de s'étaler et de baver.

Il est facile de comprendre qu'il se présente dans les arts une foule de circonstances où le résultat suivant pourrait être utilisé. Que l'on trempe un tissu, une dentelle, par exemple, dans la solution sensible d'argent ammoniacal et, qu'après l'avoir débarrassée de l'excès de liquide, on la presse contre une feuille de papier, celle-ci recevra l'impression exacte du dessin de la dentelle et le reproduira d'une manière visible et permanente sous l'influence des vapeurs de mercure.

En physiologie animale, l'étude des questions qui se rattachent à l'action des mercuriaux sur l'économie sera facilitée par l'emploi de réactifs qui, décelant les moindres traces des agents toxiques ou médicamenteux, permettront d'analyser plus rigoureusement leur mode d'action et leurs effets.

Il résulte déjà d'une série d'expériences tentées sur des animaux de petite taille (oiseaux, cabiais) que les vapeurs mercurielles respirées par eux en plein air leur sont rapidement mortelles, et j'ai commencé des recherches sur ce sujet, auquel se rattache naturellement l'hygiène des professions qui ont pour objet le travail du mercure.

En prenant date à cet égard, je mentionnerai, dès à présent, les résultats généraux d'observations recueillies dans un grand atelier d'étamage de glaces occupant un local aussi spacieux que largement aéré et dont l'installation est parfaitement appropriée aux opérations de cette industrie.

Malgré cet ensemble de conditions, exceptionnellement avantageuses au point de vue de l'hygiène, j'ai constaté que, dans la vaste pièce où les glaces reçoivent leur tain, l'atmosphère, depuis le plancher jusqu'au plafond, était en tout temps saturée de vapeurs mercurielles; et que les ouvriers, qui n'y séjournent, cependant, que quatre heures par jour, ont leur peau, leur barbe, leurs cheveux et toutes les parties de leurs vêtements fortement imprégnés de mercure condensé, de sorte que, même en dehors de l'atelier, ils restent sous l'influence des émanations délétères de ce métal.

Pour neutraliser cette pernicieuse influence, le moyen le plus direct est d'opposer aux vapeurs mercurielles celles d'une autre substance volatile, capable de les fixer en les faisant entrer dans une combinaison inoffensive. Les travaux des chimistes hollandais, confirmés et développés par M. Boussingault, m'indiquaient d'abord le soufre comme propre à exercer cette action neutralisatrice; mais, en répétant les expériences dont il avait été l'objet, j'ai reconnu que son pouvoir préservateur, à l'égard des végétaux, était loin d'avoir la valeur absolue qu'on lui avait attribuée et qu'il était subordonné à l'étendue de la surface évaporatoire, laquelle devait être incomparablement plus grande pour le soufre que pour le mercure.

Voilà ce qui ressort nettement d'observations relatives

aux végétaux; d'autres observations restreintes, il est vrai, à des sujets de petite taille, tendraient à établir que la respiration simultanée des vapeurs sulfureuses et mercurielles serait plus nuisible qu'avantageuse aux animaux.

Que l'on place, en effet, deux oiseaux bien appareillés sous deux cloches de même capacité, disposées de manière à permettre le renouvellement continu de l'air, et recouvrant des bains de mercure de même surface; si les parois de l'une d'elles sont saupoudrées de fleur de soufre, l'oiseau qui meurt le premier est précisément celui de la cloche soufrée, à l'intérieur de laquelle il se développe bientôt des odeurs nauséabondes, dénotant manifestement la formation de produits résultant de l'action des vapeurs sulfureuses sur les substances organiques fournies par la respiration et la transpiration.

Ces expériences demandent évidemment à être bien des fois répétées et sur des animaux de grande taille, avant qu'on puisse rien en induire relativement à l'homme; mais n'y eût-il que l'obligation de donner au soufre une très-grande surface évaporatoire, que cela le rendrait difficilement utilisable dans la pratique usuelle, et, sous ce rapport du moins, le chlore lui semble préférable.

Il suffit, en effet, de répandre de très-faibles quantités de chlorure de chaux dans une pièce infectée de vapeurs mercurielles, pour que celles-ci disparaissent par suite de leur combinaison avec le chlore qui les fait passer à l'état de protochlorure de mercure ou calomel.

Ce calomel, d'une innocuité parfaite lorsqu'il est absorbé à petites doses par les voies digestives, serait peut-être bien autrement redoutable lorsqu'il s'introduirait dans l'économie, à l'état de poudre impalpable, par les voies respiratoires; et c'est à l'expérience seule qu'il appartient de décider cette importante question.

En attendant qu'elle prononce, on peut dès à présent utiliser les propriétés signalées plus haut dans le chlore, pour soustraire les ouvriers qui travaillent le mercure à

quelques-unes des causes d'intoxication qui agissent si désastreusement sur leur santé. On sait que, chez ces ouvriers, la peau de toutes les parties du corps, mais notamment celle des mains, est fortement imprégnée de mercure; or j'ai constaté que ce métal persiste encore après des lavages réitérés à l'eau simple, tandis qu'il est promptement enlevé par des lavages à l'eau légèrement chlorurée; c'est donc celle-ci qu'il conviendrait d'employer exclusivement pour les soins généraux de propreté.

Quant aux vêtements, ceux qui servent dans l'atelier ne devraient jamais être portés au dehors, parce qu'ils sont, eux aussi, pénétrés intimement de mercure, et, pendant les intervalles de repos, il y aurait lieu de les assainir en les exposant à de faibles fumigations de chlore. Ce sont là des précautions faciles à prendre et dont je crois pouvoir affirmer qu'on obtiendrait d'excellents résultats.

## NOTE SUR LA TENSION SENSIBLE DE LA VAPEUR DE MERCURE;

PAR M. V. REGNAULT.

On trouve dans les *Annales*, 3e série, t. XI, p. 297, ma détermination de la tension de la vapeur de mercure, de zéro à 100 degrés. On lit dans les *Mémoires de l'Académie* où je reproduis ces expériences (t. XXXI, p. 506) :

« J'ai admis, dans ces recherches, que la tension de la vapeur mercurielle était nulle à la température de la glace fondante. Cette hypothèse n'est pas absolument exacte : le mercure se volatilise encore sensiblement à cette température, car une plaque de daguerréotype impressionnée dans la chambre noire laisse apparaître son image, lorsqu'on l'expose pendant longtemps dans la boîte à mercure, même quand la température est inférieure à zéro. Mais la tension de la vapeur mercurielle est si faible à zéro qu'elle est difficilement appréciable par nos moyens d'observation. »

Le 18 janvier 1838, je pris, d'une fenêtre de l'École des Mines, une vue daguerrienne du Luxembourg. La plaque

[redacted]
...ution de l'indigo,
...ir quelle position
...de l'indigo et de
...s jettent une vive
...ans le cours de re-
...aromatique que les
...s ont réussi à trans-
...ction particulier, un
...n indigo, tout comme
...cinnamène (ou l'acide

**...tophénone.**

...yée dans ces expériences
...e 198 degrés, déjà indi-
...nt ce corps à l'action de
...nt les circonstances, deux
...savoir : une mononitro-
...e mononitroacétophénone

...*talline.* — On l'obtient en
...dans l'acide nitrique fumant,
...u bout de huit à dix minutes,
... : il se sépare une huile épaisse
...mps, se concrète en une masse
... qui sont en aiguilles, ayant été
...n entre des doubles de papier, ont

---

...ler que ce corps a été découvert, en 1857, par ...*dus*, t. XLV, p. 1013, et *Jahresbericht für* 1857, ... obtenu par la distillation d'un mélange intime d'a- ...de chaux. Exprimant sa composition dans la nota- ...en usage, par la formule $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ CH^3 \end{matrix}\right\}$, il l'a nommé mé- ...nsformée d'après les idées du jour, cette formule devient ... ou $CH^3-CO-C^6H^5$, et le corps qu'elle représente est ou le ...cétyle ou acétophénone, ou le méthylure de benzoyle.

A. W.

[redacted]



fut conservée dans l'obscurité, jusqu'à 7 heures du soir.

Elle fut disposée alors à 2 décimètres environ du bain, dans la boîte à mercure, qui avait été placée trois heures avant en dehors de la fenêtre. Un thermomètre placé dans la boîte marquait — 13 degrés. Le tout resta ainsi jusqu'à 7 heures du matin; le thermomètre marquait alors — 15 degrés.

La glace portée dans la chambre noire présentait l'image développée, mais faible. Cette image persista après le passage du liquide fixateur et l'on y distinguait parfaitement tous les détails.

Il faut remarquer que, dans la boîte à mercure, il n'y a pas de courant d'air qui fasse voyager la vapeur mercurielle.

## SYNTHÈSE DE L'INDIGO BLEU;

PAR MM. A. EMMERLING ET C. ENGLER (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Depuis que l'on a appliqué au groupe des corps dérivés de l'indigo les idées modernes sur la constitution des combinaisons aromatiques, ainsi que MM. Baeyer et Knop l'ont fait les premiers dans leur beau travail sur les produits de réduction de l'isatine, l'histoire de ce groupe de corps a fait d'importants progrès.

On sait que M. Baeyer a réussi le premier à obtenir un dérivé de l'indigo exempt d'oxygène, l'indol $C^8H^7Az$, qu'il a désigné comme la substance mère de l'indigo. Il l'a préparé en soumettant l'oxindol $C^8H^7AzO$ à l'action désoxydante de la poussière de zinc. A peine découvert, l'indol a été préparé artificiellement par réduction de l'acide nitrocinnamique (Baeyer et Emmerling), et, tout récemment, les mêmes chimistes sont parvenus à obtenir de l'indigo bleu par réduction de l'isatine.

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 885; 1870, nº 17.

Ces faits, tout en éclairant la constitution de l'indigo, ont laissé indécise la question de savoir quelle position occupe l'oxygène dans les molécules de l'indigo et de ses dérivés. Les expériences des auteurs jettent une vive lumière sur cette question. En effet, dans le cours de recherches entreprises sur une acétone aromatique que les auteurs nomment acétophénone [1], ils ont réussi à transformer, à l'aide d'un procédé de réduction particulier, un dérivé nitrogéné de l'acétophénone en indigo, tout comme on avait réussi à convertir le nitrocinnamène (ou l'acide nitrocinnamique) en indol.

### Sur les dérivés de l'acétophénone.

L'acétophénone qui a été employée dans ces expériences présentait le point d'ébullition de 198 degrés, déjà indiquée par M. Friedel. En soumettant ce corps à l'action de l'acide nitrique, on obtient, suivant les circonstances, deux dérivés nitrogénés isomériques, savoir : une mononitroacétophénone cristalline et une mononitroacétophénone sirupeuse.

*Mononitroacétophénone cristalline.* — On l'obtient en introduisant de l'acétophénone dans l'acide nitrique fumant, en ayant soin de refroidir. Au bout de huit à dix minutes, on verse la masse dans l'eau : il se sépare une huile épaisse qui, au bout de peu de temps, se concrète en une masse cristalline. Les cristaux, qui sont en aiguilles, ayant été purifiés par compression entre des doubles de papier, ont

---

[1] Il convient de rappeler que ce corps a été découvert, en 1857, par M. Friedel (*Comptes rendus*, t. XLV, p. 1013, et *Jahresbericht für* 1857, p. 270). Ce chimiste l'a obtenu par la distillation d'un mélange intime d'acétate et de benzoate de chaux. Exprimant sa composition dans la notation typique, alors en usage, par la formule $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ CH^3 \end{matrix}\right\}$, il l'a nommé méthylbenzoyle. Transformée d'après les idées du jour, cette formule devient $C^6H^5 - CO - CH^3$ ou $CH^3 - CO - C^6H^5$, et le corps qu'elle représente est ou le phénylure d'acétyle ou acétophénone, ou le méthylure de benzoyle.

A. W.

présenté la composition de l'acétophénone mononitrée $C^8H^7O.AzO^2$. Les auteurs se sont assurés que ce corps n'est pas apte à être converti en indigo.

*Nitroacétophénone sirupeuse* $C^8H^7O.AzO^2$. — Ce corps, isomérique avec le précédent, se forme lorsqu'on fait agir l'acide nitrique à chaud sur l'acétophénone. Il convient d'opérer de la manière suivante : 70 à 80 grammes d'acide nitrique sont introduits dans un ballon, chauffés de 45 à 50 degrés et additionnés de 5 à 7 grammes d'acétophénone. La température s'élève rapidement, d'abondantes vapeurs rouges se dégagent. A ce moment, pour éviter que la réaction ne devienne trop violente, on jette le contenu du ballon dans de l'eau froide. Il se sépare une masse jaune-orangé, qui ne se solidifie pas, même lorsqu'elle est abandonnée à elle-même.

Il est important d'atteindre et de ne pas dépasser la température qui a été indiquée. A une température plus basse, il se forme une certaine quantité de la modification cristalline ; à une température plus élevée, on obtient des produits nitrogénés plus élevés, que l'eau séparerait immédiatement sous forme solide ; les mêmes produits prendraient naissance, si la réaction n'était pas interrompue à temps. Dans les deux cas, on éprouverait une perte de matière propre à être transformée en indigo. Pour effectuer cette transformation, qui est partielle et incomplète, à la vérité, on emploie le procédé décrit ci-après.

### Transformation de la modification sirupeuse de l'acétophénone nitrée en indigo.

Cette transformation ne peut s'accomplir qu'à la condition que 2 molécules d'acétophénone nitrée perdent 2 molécules d'eau et 2 atomes d'oxygène :

$$\underbrace{2C^8H^7AzO^3}_{\text{Acétophénone nitrée.}} - 2H^2O - O^2 = \underbrace{C^{16}H^{10}AzO^2}_{\text{Indigo.}}$$

La métamorphose dont il s'agit exige donc à la fois une déshydratation et une réduction de l'acétophénone nitrée.

Il convient d'effectuer cette double réaction en deux opérations distinctes.

1° *Déshydratation.* — On chauffe la mononitrobenzophénone dans une petite capsule de porcelaine, par portions de 6 à 10 grammes, jusqu'à décomposition commençante. On a soin de modérer le feu, de manière à éviter un boursouflement trop considérable et à obtenir, après le refroidissement, une masse dure, cohérente. En opérant dans une petite cornue, on aperçoit distinctement la formation et la condensation de l'eau.

2° *Réduction.* — On prépare d'abord un mélange intime de 1 partie de chaux sodée finement pulvérisée et de 9 parties de poudre de zinc, et l'on ajoute à 40 ou 50 parties de ce mélange 1 partie d'acétophénone mononitrée, dissoute dans du chloroforme. Le tout étant converti en une bouillie homogène, on chasse le chloroforme à une douce chaleur. Pendant cette opération, on perçoit souvent l'odeur de l'indigo. On chauffe ensuite ce mélange rapidement, en opérant sur de petites quantités, de manière à soustraire le plus tôt possible l'indigo qui doit se sublimer à l'action destructive du mélange réducteur. Le mieux est de chauffer rapidement le mélange, à l'aide d'un bec de Bunsen dans un tube bouché. On obtient alors un enduit de couleur foncée, qu'on peut déplacer par sublimation, et qui émet pendant cette opération les vapeurs violettes caractéristiques de l'indigo. Mais, quoi qu'on fasse, on n'en obtient qu'une petite quantité, et, pour démontrer l'identité de la matière sublimée avec l'indigo, il a fallu recourir à la réduction de ce corps par le procédé de la cuve. Pour cela, l'enduit recueilli dans environ 300 tubes, après lavage à l'alcool et à l'éther, est introduit dans de petits ballons avec un mélange de solution de vitriol vert et de chaux. Les ballons bouchés ayant été abandonnés pendant quelques jours à eux-mêmes, le liquide clair est décanté et exposé à l'air.

[redacted]



La surface se couvre, dans ces conditions, de la pellicule pourpre caractéristique de l'indigo.

### Sur la constitution de l'indigo et de ses dérivés.

Les faits qui viennent d'être exposés ont conduit les auteurs à une hypothèse sur la constitution de l'indigo. Ils expriment cette constitution par la formule suivante :

$$\underbrace{\begin{array}{l} Az - C^6H^4 - CO - CH \\ \;\| \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ Az - C^6H^4 - CO - CH \end{array}}_{\text{Indigo bleu.}}$$

d'après laquelle l'indigo serait un dérivé azoïque d'une acétone particulière :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CO - CH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; \| \\ C^6H^5 - CO - CH \end{array}$$

La formule qui vient d'être donnée, et qui est double de la formule ordinaire, repose sur ces deux suppositions, que l'oxygène de la molécule d'indigo est de l'oxygène acétonique, et que l'azote y est contenu sous forme d'un groupe azoïque $Az = Az$ (¹).

En se reportant à la constitution de l'acétophénone mononitrée, on arrive à représenter de la manière suivante la réaction qui donne lieu à la formation de l'indigo, et l'on rend compte en même temps de la constitution de sa molécule :

$$\underbrace{\begin{array}{l} C^6H^4 \begin{cases} CO - CH^3 \\ AzO^2 \end{cases} \\ C^6H^4 \begin{cases} AzO^2 \\ CO - CH^3 \end{cases} \end{array}}_{\substack{\text{2 molécules} \\ \text{d'acétophénone} \\ \text{mononitrée.}}} - 2H^2O - O^2 = \underbrace{\begin{array}{l} C^6H^4 \begin{cases} CO - CH \\ Az \end{cases} \\ \qquad\quad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ C^6H^4 \begin{cases} Az \\ CO - CH \end{cases} \end{array}}_{\substack{\text{1 molécule} \\ \text{d'indigo bleu.}}}$$

---

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. VI, p. 476.

L'élimination de l'eau a lieu évidemment par réduction des deux groupes $CH^3$ : de là la formation des deux groupes CH qui demeurent liés par l'échange de 2 atomicités entre leurs atomes de carbone. D'un autre côté, les 2 atomes d'azote ayant perdu chacun 2 atomes d'oxygène sont rivés, de même, l'un à l'autre, par l'échange de deux atomicités.

Ajoutons que, dans la nitroacétonophénone liquide, les deux chaînes latérales occupent, dans le noyau benzique, les positions 1, 3, qui caractérisent la métasérie ([1]) à laquelle appartient l'acide salicylique. Les auteurs admettent, d'un autre côté, que la nitroacétophénone solide appartient à la pararésie : les chaînes latérales y occupent les positions 1, 4.

Aux vues qui viennent d'être exposées, les auteurs rattachent quelques considérations sur d'autres corps appartenant au groupe de l'indigo.

La facilité avec laquelle les combinaisons azoïques fixent de l'hydrogène les conduit à penser que l'indigo blanc est la combinaison hydrazoïque ([2]) de l'indigo bleu. En conséquence, la formule suivante exprimerait la constitution de l'indigo blanc :

$$\underbrace{\begin{array}{l} HAz - C^6H^4 - CO - CH \\ \;\;| \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \| \\ HAz - C^6H^4 - CO - CH \end{array}}_{\text{Indigo blanc.}}$$

Dans l'oxydation de l'indigo bleu, il est probable que l'hydrogène des chaînes latérales CH est attaqué et converti en hydroxyle ; de là la formule suivante pour l'isatine :

$$\underbrace{\begin{array}{l} Az - C^6H^4 - CO - C(OH) \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ Az - C^6H^4 - CO - C(OH) \end{array}}_{\text{Isatine.}}$$

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXII, p. 383.
([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. VI, p. 476.

[redacted]



Que l'isatine se réduise maintenant en solution alcal[redacted]ne (par l'action de l'amalgame de sodium), 4 atomes d'[redacted]y-drogène vont se fixer sur sa molécule : deux se portent [redacted]ur l'azote, deux autres sur les 2 atomes d'oxygène acétoni[redacted]ue (celui du groupe CO), qui est ainsi converti en hydroxy[redacted]e. Il se forme ainsi du dioxindol. Lorsque celui-ci se réd[redacted]it en oxindol, la molécule perd 2 atomes d'oxygène; elle [redacted]n perd deux autres lorsque l'oxindol se réduit en indol.

D'après cela, les auteurs expriment de la manière sui-vante la constitution des produits de réduction de l'isa-tine :

$$\left.\begin{array}{l} HAz-C^6H^4-C(OH)-C(OH) \\ \;\;| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ HAz-C^6H^4-C(OH)=C(OH) \end{array}\right\} \text{Dioxindol.}$$

$$\left.\begin{array}{l} HAz-C^6H^4-CH=C(OH) \\ \;\;| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ HAz-C^6H^4-CH=C(OH) \end{array}\right\} \text{Oxindol.}$$

$$\left.\begin{array}{l} HAz-C^6H^4-CH=CH \\ \;\;| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ HAz-C^6H^4-CH=CH \end{array}\right\} \text{Indol.}$$

En terminant, les auteurs développent les raisons qui semblent justifier le doublement des formules de l'isatine et de ses dérivés, et font remarquer que les différents termes du groupe de l'indigo peuvent être partagés en deux classes, savoir : en combinaison azoïques, qui sont des matières colorantes, et en combinaisons hydrazoïques, qui sont incolores.

| Combinaisons azoïques (matières colorantes). | Combinaisons hydrazoïques (incolores). |
|---|---|
| Indigo. | Indigo blanc. |
| Isatine. | Dioxindol. |
| | Oxindol. |
| | Indol. |

## SUR LES MODIFICATIONS POLYMÉRIQUES DE L'ALDÉHYDE;

PAR MM. A. KÉKULÉ ET TH. ZINCKE [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Il résulte des expériences des auteurs qu'il n'existe que deux modifications polymériques de l'aldéhyde, savoir : 1° la paraldéhyde fusible à 10°,5, bouillant à 124 degrés, et qui a été découverte par M. Weidenbusch; 2° la métaldéhyde infusible et sublimable. Ni l'une ni l'autre de ces modifications ne se forme par la transformation spontanée de l'aldéhyde parfaitement pure, mais bien par l'action de substances étrangères qui paraissent exercer une action analogue à celle des ferments.

*Paraldéhyde.* — Un grand nombre de corps possèdent la propriété de convertir l'aldéhyde en paraldéhyde. Des traces de gaz phosgène, d'acide chlorhydrique, d'acide sulfureux, opèrent cette transformation, avec dégagement de chaleur. Une goutte d'acide sulfurique agit encore plus énergiquement; l'acide étendu exerce une action plus lente. Le chlorure de zinc agit comme le gaz chlorhydrique.

La transformation de l'aldéhyde en paraldéhyde sous l'influence de ces corps est presque complète, comme le prouve la densité du produit obtenu, très-voisine de celle de la *paraldéhyde*. Pour préparer ce dernier corps à l'état de pureté, le mieux est de le faire congeler et de décanter la partie demeurée liquide. On purifie ensuite le produit par rectification.

A + 15 degrés, la paraldéhyde possède une densité de 0,998. Elle se congèle au-dessous de + 10 degrés et fond de nouveau à + 10°,5; elle bout à 124 degrés. La présence d'une petite quantité d'eau abaisse le point de fusion, celle d'une petite quantité d'aldéhyde le point d'ébullition.

---

[1] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. III, p. 468; 1870; n° 9.

La paraldéhyde est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, de telle sorte qu'une solution préparée à froid se trouble lorsqu'on la chauffe, par suite de la séparation de la moitié environ de la substance dissoute.

Lorsqu'on la distille avec une petite quantité d'acide sulfurique la paraldéhyde se convertit complétement en aldéhyde, ainsi que l'a déjà établi M. Weidenbusch. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, le gaz phosgène agissent de même. Le perchlorure de phosphore convertit la paraldéhyde en chlorure d'éthylidène $C^2H^4Cl^2$ (Geuther). Sa formule moléculaire est sans doute $C^6H^{12}O^3$.

*Métaldéhyde.* — Ce corps se forme par l'action de petites quantités d'acide chlorhydrique, sulfureux, de gaz phosgène, d'acide sulfurique étendu sur l'aldéhyde, à une basse température. Il convient de prolonger le contact pendant quelque temps au-dessous de zéro. De petites quantités de chlorure de calcium ou de chlorure de zinc peuvent même provoquer la formation de la métaldéhyde à la température ordinaire. Mais, dans toutes ces circonstances, une petite partie seulement de l'aldéhyde se convertit en métaldéhyde, et il peut arriver, si la température s'élève, que la métaldéhyde déjà formée disparaisse de nouveau.

La métaldéhyde se dépose toujours sous forme de fines aiguilles; à la surface du chlorure de calcium, seulement elle peut se déposer en prismes volumineux et transparents. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. Des solutions chaudes la laissent déposer par le refroidissement sous forme d'aiguilles fines, quelquefois longues. En la chauffant brusquement on parvient à sublimer la métaldéhyde en flocons blancs formés par un lacis d'aiguilles. De 112 à 115 degrés cette sublimation a encore lieu quoique lentement. On l'observe même à un faible degré à 100 degrés. Elle est toujours accompagnée de la régénération d'une certaine quantité d'aldéhyde.

La transformation en aldéhyde est complète au bout de quelques heures, lorsqu'on chauffe la métaldéhyde dans des tubes scellés, de 112 à 115 degrés.

Par distillation, avec de petites quantités d'acide sulfurique, la métaldéhyde se convertit en aldéhyde ordinaire. Par l'action du phosgène $COCl^2$, ou de l'acide chlorhydrique, il se forme un mélange d'aldéhyde et de paraldéhyde, par l'action du perchlorure de phosphore du chlorure d'éthylidène $C^2H^4Cl^2$.

## SUR UN NOUVEL ACIDE DE L'AZOTE, L'ACIDE HYPONITREUX;

Par M. EDWARD DIVERS (1).

(Extrait par M. Ad. Wurtz.)

D'après les expériences de Schönbein les azotates alcalins sont réduits par le sodium, dans leurs solutions aqueuses, en azotites. Cette transformation peut être effectuée très-aisément à l'aide de l'amalgame de sodium. Toutefois l'azotite à peine formé subit une nouvelle réduction de la part d'un excès de sodium. On remarque une effervescence, et il se dégage du bioxyde d'azote pur. Lorsqu'on

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 206. — *Zeitschrift für Chemie*, 14e année, nouv. sér., t. VII, p. 225.

L'auteur publie ces importantes recherches sous le titre suivant : *Sur l'existence et la formation de sels du bioxyde d'azote*. Il ne nous paraît pas possible d'envisager les sels décrits par M. Divers comme se rattachant au bioxyde d'azote. Ils se rattachent plutôt au protoxyde qui serait l'anhydride du nouvel acide. L'acide AzOH est évidemment l'analogue de l'acide hypochloreux :

$$\underset{\text{Anhydride hypochloreux.}}{Cl^2O} + H^2O = \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{2ClOH}$$

$$\underset{\text{Protoxyde d'azote.}}{Az^2O} + H^2O = \underset{\text{Acide hypoazoteux.}}{2AzOH}$$

A. W.

[redacted]



ajoute peu à peu un excès d'amalgame de sodium à la solution, en ayant soin de refroidir le vase, l'effervescence ne se prononce fortement que lorsqu'on a employé près de deux atomes de sodium pour une molécule d'azotate. Dès que les atomes de sodium ont été oxydés par la solution, une nouvelle addition de métal alcalin demeure sans effet. La liqueur très-alcaline que l'on obtient ainsi renferme un nouveau sel de bioxyde d'azote, en quantité relativement très-peu considérable. Neutralisée par l'acide acétique, elle donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune, qu'il est facile de laver, car il est presque aussi insoluble dans l'eau que le chlorure d'argent. En effet, bien lavé, il ne se dissout pas dans l'eau pure en quantité suffisante pour que la solution précipite par le nitrate d'argent.

Au-dessous de 100 degrés, ce précipité se maintient inaltérable et peut être lavé à l'eau chaude sans inconvénient. Il demeure sans altération à la lumière, dans une atmosphère pure, et même au contact du papier. Il n'est que fort peu soluble dans l'acide acétique, et l'on peut, sans inconvénient, sursaturer, par l'acide acétique, la solution alcaline primitive avant d'y ajouter du nitrate d'argent. Il se dissout dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque et peut être précipité de cette solution par l'acide acétique, ou lorsqu'on la neutralise exactement par l'acide sulfurique ou nitrique étendu. Il se dissout aussi sans décomposition dans ces derniers acides étendus et peut en être précipité par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque, ajoutés avec précaution, ou en sursaturant la liqueur acide par le carbonate de soude ou la soude caustique, dans lesquels il est insoluble. L'acide nitrique concentré l'oxyde avec dégagement abondant de vapeurs rouges. Les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique, moyennement étendus, le décomposent avec dégagement d'azote et formation d'acides azoteux et azotique. Les chlorures solubles et l'hydrogène sulfuré le décomposent pa-

reillement. En se déposant de la solution primitive, le précipité est quelquefois noir, mais cette coloration est due à une impureté. On peut purifier le sel en le dissolvant dans l'acide nitrique très-étendu et en neutralisant par l'ammoniaque, ou encore en sursaturant par l'ammoniaque, et acidulant par l'acide acétique.

Par l'action de la chaleur, le précipité argentique se décompose en bioxyde d'azote et en argent, en même temps qu'il se forme une certaine quantité d'azotate d'argent. Chauffé au rouge, il ne laisse que de l'argent métallique. Sa composition est exprimée par la formule AzOAg. Cette formule paraît incontestable à l'auteur, bien que les analyses aient donné un déficit de 1 pour 100 d'argent.

Si elle est exacte, le précipité dont il s'agit serait le sel d'argent d'un nouvel acide AzOH que l'auteur nomme *hyponitreux*.

Le produit de l'action de l'amalgame de sodium sur le nitrate de potassium, exactement neutralisé par l'acide acétique, ne précipite par aucun sel métallique, sauf le nitrate d'argent. Après la précipitation de ce dernier sel la liqueur prend une réaction acide; cela est dû à cette circonstance, que le sel de sodium possède une réaction alcaline. On peut le prouver en décomposant, par le chlorure de sodium, le sel d'argent bien lavé : la liqueur prend alors une réaction alcaline. Pour obtenir une solution du sel exempt d'acide et d'alcali libre, il convient d'ajouter à la solution alcaline, avec précaution, ou de l'acide acétique ou de l'acide nitrique étendu, jusqu'à ce qu'elle cesse de donner un précipité brun avec le nitrate d'argent. Une telle solution précipite aussi par d'autres sels métalliques.

Le *chlorure de baryum* n'y donne pas de précipité; l'*acétate de plomb* y forme un précipité floconneux blanc jaunâtre, qui devient dense et jaune par le repos. Ce précipité ne s'altère pas par l'ébullition avec l'eau ou avec son eau mère. Il se dissout dans l'acide acétique et dans

[redacted]



d'autres acides. Il est peu ou point attaqué par l'ammoniaque et par le carbonate de sodium. Il est décomposé par la soude caustique.

Le *chlorure mercurique* y forme un précipité blanc jaunâtre; le *nitrate mercureux* un précipité gris noirâtre; le *sulfate de cuivre* un précipité jaune olive, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque, insoluble dans la soude caustique, inaltérable par l'eau bouillante. Le *chlorure de zinc*, le *chlorure de manganèse* et l'*alun* donnent des précipités blancs; le *chlorure de nickel* un précipité verdâtre, presque blanc; le *chlorure ferrique* un précipité faiblement coloré en rouge brun; le *sulfate ferreux* un précipité blanc qui devient bientôt vert foncé, quelquefois rouge brun. L'addition du chlorure ferrique et du sulfate ferreux à la liqueur détermine un dégagement lent de gaz; il est donc probable que les précipités formés par ces sels sont des hydrates.

Le *sel ammoniac* décompose l'hyponitrite d'argent, comme le chlorure de sodium, avec formation de chlorure d'argent; seulement il se dégage de l'ammoniaque : le sel ammoniacal ne paraît donc pas exister.

Le *permanganate de potassium* est réduit par la solution d'hyponitrite de sodium, surtout lorsque celle-ci renferme un excès d'alcali. L'*iodure de potassium* ne donne aucune réaction. La *solution d'iode* est décolorée. La solution d'hyponitrite, additionnée d'acide acétique ou chlorhydrique, ne donne, de même, aucune réaction avec l'iodure de potassium, décolore la solution d'iode et empêche la réaction de l'acide nitreux sur les iodures. La solution acidulée ne donne, avec le sulfate ferreux, aucune coloration. Celle-ci se produit seulement en présence de l'acide sulfurique concentré. La solution acidulée décolore le permanganate de potassium, mais ne réduit pas le bichromate. La solution, acidulée par l'acide acétique, dégage du protoxyde d'azote lorsqu'on la chauffe

$$2\,AzOH = Az^2O + H^2O$$

---

## NOTE
## SUR UN MÉMOIRE DE M. LIEBIG, RELATIF AUX FERMENTATIONS;

PAR M. PASTEUR.

M. Liebig a publié, en 1870, un grand Mémoire sur les fermentations, qui vient d'être traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*. C'est une critique très-approfondie, en apparence, de quelques-unes de mes études sur le même sujet.

Le travail du savant chimiste de Munich est très-soigné, rempli des discussions les plus habiles, et l'auteur nous apprend qu'avant de le produire il y a songé pendant près de dix années. Si je voulais en faire, à mon tour, une critique détaillée, il me faudrait suivre M. Liebig pas à pas et écrire un Mémoire presque aussi long que le sien. Je n'en ai pas le loisir; mais si j'entends aujourd'hui laisser de côté tout le menu de la question, je m'empresse d'ajouter que c'est pour aller droit aux deux négations dans lesquelles se concentrent toutes les objections du chimiste allemand, et qui d'ailleurs résument le fond du débat.

Dans la première de ces deux négations, M. Liebig conteste formellement que j'aie pu produire de la levûre de bière et la fermentation alcoolique dans un milieu minéral sucré où j'avais semé une quantité extrêmement petite de levûre. Là, en effet, est la pierre de touche de la vérité ou de l'erreur. Pour M. Liebig, on le sait, la fermentation est un phénomène corrélatif de la mort, si je puis ainsi parler. Toute substance, quelle qu'elle soit, et notamment celles que l'on désigne sous le nom de *matières albuminoïdes*, l'albumine, la fibrine, la caséine, etc., ou des liquides organiques qui les renferment, le lait, le sang, l'urine, etc., ont la propriété de communiquer le mouvement que l'exposition à l'air y détermine aux molécules d'une matière

[redacted]



fermentescible. Celle-ci se résout alors en des produits nouveaux, sans rien prendre à ces substances et sans leur rien fournir de ses propres matériaux. Selon moi, au contraire, les fermentations proprement dites sont toutes corrélatives de la vie, et je crois avoir démontré par des preuves péremptoires qu'une matière fermentescible n'éprouve jamais la fermentation sans qu'il y ait un échange incessant entre des cellules vivantes, qui grandissent ou se multiplient, en s'assimilant une partie de la matière fermentescible elle-même.

La doctrine de M. Liebig était en pleine faveur lorsque j'ai démontré, en premier lieu, que dans toute fermentation proprement dite on trouve, d'une manière nécessaire, des organismes spéciaux, et que, là où l'on croyait n'avoir affaire qu'à des matières albuminoïdes mortes, la vie apparaît corrélative de la fermentation, les deux phénomènes commençant et finissant en même temps. J'ai démontré, d'autre part, que toutes ces fermentations deviennent impossibles au libre contact de l'air, à la seule condition que l'air ne puisse apporter, dans les matières en présence, les germes organisés que cet air charrie sans cesse au voisinage de la surface de la terre [1]. Néanmoins, et c'est encore un des faits que j'ai établis avec rigueur, ces mélanges fermentescibles, dont la fermentation est rendue impossible par l'ab-

[1] L'Académie ne reverra peut-être pas sans intérêt un vase ouvert dans lequel se trouve de l'eau de foin vert depuis le 24 juin 1864, paraphé sur son étiquette par un Membre de cette Académie (M. Balard), et qui est resté limpide sans donner trace de fermentation ni de putréfaction, uniquement parce que le col du vase a été recourbé et que l'ouverture est placée de telle sorte que les poussières en suspension dans l'air ne peuvent tomber dans le liquide. La poussière s'est amassée sur les parois extérieures, mais elle n'a pu arriver jusqu'au liquide. Que l'on remplace l'eau de foin par tous les mélanges fermentescibles, et le résultat est le même; mais vient-on à déposer dans ces liquides une parcelle des poussières qui recouvrent les parois extérieures, dans l'intervalle de quelques jours, altérations ou fermentations diverses apparaissent toujours, à la suite de cellules vivantes, provenant de germes que la poussière a apportés avec elle.

sence des germes en suspension dans l'air, éprouvent une oxydation et une altération chimique sensibles au contact de cet air pur. Ces faits si probants parurent encore laisser des doutes dans quelques esprits prévenus; car rien n'est plus subtil que l'argumentation d'une théorie qui succombe.

Je constituai alors des milieux fermentescibles, dans lesquels il n'existait que trois sortes de substances : la matière pouvant fermenter, des sels minéraux convenablement choisis, en troisième lieu des germes du ferment. Par exemple, j'ai reconnu que le ferment du lactate de chaux était un vibrion. Eh bien! dans une solution de lactate de chaux cristallisé et très-pur, j'ajoute des phosphates d'ammoniaque, de magnésie et de potasse, de petites quantités de sulfate d'ammoniaque, et enfin le germe de ce vibrion ou ce vibrion tout formé. Dans l'intervalle de quelques jours, le lactate a intégralement disparu, et une multitude infinie de vibrions nouveaux ont pris naissance. Tant qu'il existe du lactate de chaux, les vibrions se multiplient et s'agitent dans la liqueur. Une fois que tout le lactate est décomposé, les vibrions tombent comme des cadavres au fond du vase. Les autres fermentations et toutes les levûres qui leur sont propres donnent lieu au même résultat, notamment la levûre de bière, par laquelle j'avais débuté dans cet ordre d'études. Toutefois, avec celle-ci, comme je l'ai expliqué longuement dans le Mémoire original, l'expérience est beaucoup plus délicate. Il faut multiplier les essais, parce que d'autres organismes peuvent intervenir et gêner le développement de la levûre que l'on a semée. Certains infusoires, la levûre lactique, des mucédinées diverses, trouvent aussi des éléments appropriés à leur vie dans le milieu minéral, et peuvent empêcher plus ou moins la multiplication du ferment alcoolique. Ce sont ces difficultés qui auront arrêté M. Liebig et qu'il n'aura pas su lever. Mais comment M. Liebig n'a-t-il pas remarqué que ces obstacles mêmes sont une preuve nouvelle de la vérité qu'il conteste? Est-ce que la

naissance de la levûre lactique dans le milieu minéral sucré n'a pas, au point de vue général, la même signification que celle de la levure de bière? Sans doute, le milieu minéral que j'emploie dans cette expérience ne donne pas un développement de levûre de bière comparable, à beaucoup près, avec ce que l'on obtient en semant de la levûre dans du moût de bière, ou dans l'eau sucrée à laquelle on a ajouté des matières albuminoïdes, mais je n'ai pas eu la prétention, comme le voudrait M. Liebig, de donner à l'industrie un moyen pratique de fabriquer en grand la levûre de bière, quoique je sois loin de penser que j'échouerais dans cette entreprise d'une manière nécessaire, si je la tentais, surtout depuis la publication du beau Mémoire de M. Raulin sur la nutrition des Mucédinées. Je maintiens, en un mot, la rigoureuse exactitude de mon expérience.

J'arrive maintenant à la seconde négation de M. Liebig. Elle est relative à la fermentation acétique.

L'Académie se rappelle, sans doute, que j'ai établi le premier la théorie complète de l'acétification, et qu'il est résulté de mon travail un procédé industriel nouveau de fabrication du vinaigre, appliqué aujourd'hui sur la plus grande échelle. Ses avantages sont considérables, sous le rapport de la rapidité et de l'économie, et la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale a décerné récemment un de ses prix à l'industriel qui a monté la première fabrique de vinaigre par ce procédé.

Le principe en est très-simple : toutes les fois que du vin se transforme en vinaigre, c'est par l'action d'un voile de *mycoderma aceti* développé à sa surface. Il n'existe pas, selon moi, dans un pays quelconque, une goutte de vin, aigri spontanément, au contact de l'air, sans que le *mycoderma aceti* n'ait été présent, au préalable. Ce petit végétal microscopique a la faculté de condenser l'oxygène de l'air à la manière du noir de platine ou des globules du sang, et de porter cet oxygène sur les matières sous-jacentes. Je crois

[redacted]



avoir établi, d'autre part, que dans le procédé de fabrication désigné sous le nom de *procédé allemand*, les copeaux de bois ou les morceaux de charbon placés dans les tonneaux d'acétification ne sont que des supports pour le *mycoderma aceti*, et qu'ils n'interviennent pas dans le phénomène chimique par leur porosité, comme on le croyait avant la publication de mon Mémoire.

M. Liebig nie formellement l'exactitude de ces assertions : « Avec l'alcool dilué, qui sert à la fabrication rapide » du vinaigre, dit M. Liebig, les éléments de nutrition du » *mycoderma* sont exclus et le vinaigre se fait sans leur in- » tervention. » M. Liebig nous apprend, en outre, qu'il a consulté le chef d'une des plus grandes fabriques d'acide acétique et des mieux conduites qui soient en Allemagne, M. Riemershmied ; que, dans sa fabrique, l'alcool dilué ne reçoit, pendant tout le cours de sa transformation, aucune addition étrangère, et qu'en dehors de l'air et des surfaces de bois et de charbon, rien ne peut agir sur cet alcool ; que M. Riemershmied ne croit pas à la présence du *mycoderma aceti;* enfin, M. Liebig n'a vu aucune trace de mycoderme sur des copeaux de bois qui servent depuis vingt-cinq ans dans la fabrique dont il s'agit. Certes, voilà une argumentation qui paraît bien décisive ; on ne comprend pas, en effet, la naissance d'une plante renfermant nécessairement, selon moi, des éléments minéraux, et qui serait produite, comme l'affirme M. Liebig, avec des substances qui n'en contiennent pas. Déjà, dans la discussion relative à la levûre de bière, dans la première partie de son Mémoire, M. Liebig prétend que je crois faire de la levûre de bière, qui renferme du soufre, en dehors de la présence d'une combinaison où ce corps simple se trouve engagé. Dans l'un et l'autre cas, M. Liebig se trompe ; les cendres de levûre qui me servent comme milieu minéral contiennent des sulfates (lui-même le reconnaît, quoiqu'il ajoute qu'il y en ait très-peu), et quant à l'alcool dilué dont parle M. Liebig, comment n'a-

[redacted]



t-il pas remarqué que cet alcool est dilué avec de l'eau ordinaire, qui renferme tous les éléments minéraux nécessaires à la vie du *mycoderma aceti*? Je maintiens donc encore l'exactitude rigoureuse de mes expériences sur la fermentation acétique.

Mais comment éclairer le public? Comment sortir de l'embarras que soulèvent ces affirmations contradictoires également honorables? Voici le moyen que j'offre à M. Liebig : il choisira officieusement, dans le sein de l'Académie, un ou plusieurs de ses Membres, en leur demandant de se prononcer entre lui et moi. En leur présence, et avec des substances que M. Liebig pourra fournir lui-même, je reproduirai les deux expériences capitales dont M. Liebig conteste la vérité. Je préparerai, dans un milieu minéral, autant de levûre de bière que M. Liebig pourra raisonnablement en demander, à la condition toutefois qu'il veuille bien faire la dépense des expériences. S'il le désire même, et toujours à cette condition, je pourrai préparer quelques kilogrammes de chair de vibrions, dont tout le carbone, tout l'azote, tout le soufre, tout le phosphore, toutes les matières grasses, cellulosiques et autres, sortiront exclusivement d'un milieu à principes minéraux cristallisables et de la matière organique fermentescible. Quant à la présence du *mycoderma aceti* sur les copeaux de hêtre, je propose à M. Liebig de prélever, dans la fabrique de Munich précitée, quelques copeaux de bois, de les faire sécher rapidement dans une étuve et de les envoyer tels quels à Paris, à la Commission dont il s'agit. Je me charge de montrer à ses Membres, à la surface de ces copeaux, la présence du mycoderme.

Il y aurait encore un moyen plus simple peut-être de convaincre M. Liebig de la vérité sur ce dernier point. Pour ma part, je n'ai jamais fait l'expérience, mais c'est le propre des théories vraies de donner lieu à des déductions logiques dont la vérité peut être affirmée *à priori*. Que M. Liebig

[redacted]



prie M. Riemershmied de vouloir bien remplir un de ses tonneaux en activité depuis longtemps, et qui donnent lieu chaque jour, comme il nous l'apprend, à l'équivalent en acide acétique de 3 litres d'alcool absolu, de vouloir bien, dis-je, remplir ce tonneau d'eau bouillante pendant une demi-heure au plus; puis, après avoir fait écouler cette eau au dehors, de remettre en marche le tonneau.

D'après la théorie de M. Liebig, le tonneau devra fonctionner tout comme auparavant, et moi j'affirme qu'il ne fera plus du tout de vinaigre, au moins pendant très-longtemps, et jusqu'à ce que de nouveaux mycodermes aient pris naissance à la surface des copeaux. L'eau bouillante aura tué l'ancien champignon.

## DE L'ACONITINE CRISTALLISÉE;

PAR M. DUQUESNEL.

Les travaux les plus récents font connaître l'*aconitine,* principe actif de l'aconit Napel, comme une substance amorphe, à peu près incristallisable, douée de propriétés vénéneuses d'une intensité variable, mais beaucoup plus énergique que celle que présentent d'autres produits cristallisés, extraits également de cette racine et connus sous le nom d'*Aconelline* ou de *Napelline.* Cependant M. Grove [1] paraît avoir retiré de l'aconit une substance cristallisée d'une grande énergie et formant des sels cristallisables, en suivant un procédé assez compliqué, analogue à celui qui a permis à M. Preyer d'isoler la curarine du curare.

En évitant les causes d'altération inhérentes aux procédés indiqués par les auteurs de ces nombreux travaux, le

(1) Congrès scientifique de Nottingham, 1866 (*Pharmaceutical Journal*).

principe actif de l'aconit Napel, celui qui en possède au plus haut degré les propriétés, se présente sous la forme d'un alcaloïde cristallisable : c'est l'*aconitine cristallisée.*

Pour l'obtenir, on prend :

| | |
|---|---|
| Racine d'aconit Napel (convenablement choisie)... | 1000gr |
| Acide tartrique, 1 pour 100, soit............... | 10 |
| Alcool à 90 degrés ............... | quantités suffisantes. |
| Bicarbonate de potasse............ | quantités suffisantes. |
| Éther rectifié et lavé.............. | quantités suffisantes. |

On mélange la racine d'aconit, réduite en poudre demi-fine, avec l'acide tartrique, et l'on épuise à froid par l'alcool, en trois macérations successives de trois jours chacune, en ayant soin d'exprimer la poudre après chaque macération.

Les liqueurs réunies et filtrées sont distillées lentement au bain-marie, de façon à enlever tout l'alcool, mais autant que possible à basse température et à l'abri du contact de l'air.

On reprend l'extrait ainsi obtenu et refroidi, par l'eau distillée, qui précipite toutes les matières résineuses et grasses. On agite la liqueur aqueuse filtrée avec de l'éther lavé, qui s'empare des matières colorantes, solubles dans ce véhicule, sans enlever l'aconitine, qui reste dans la solution aqueuse à l'état de tartrate acide.

On ajoute à cette solution aqueuse un léger excès de bicarbonate de potasse, et l'on agite enfin avec de l'éther lavé, qui s'empare de l'aconitine pour l'abandonner par l'évaporation en cristaux isolés et distincts ou en croûtes cristallines.

L'*aconitine cristallisée,* pure et incolore, se présente sous la forme de tables rhombiques, régulières ou modifiées sur les angles aigus, en prenant l'aspect hexagonal. Certaines racines, faisant exception du reste, donnent une aconitine qui se présente sous la forme de petits prismes à

quatre faces, terminés par des sommets dièdres, formant des sels qui cristallisent plus difficilement, mais possédant les mêmes réactions chimiques et produisant les mêmes effets physiologiques que l'aconitine rhombique.

L'aconitine cristallisée est anhydre et presque insoluble dans l'eau, même à la température de 100 degrés. Précipitée de ses dissolutions salines, elle est blanche, amorphe, pulvérulente et très-légère; sous cet état, elle ne paraît pas se modifier à 100 degrés; elle perd seulement à cette température, et sans changer d'aspect, l'eau d'hydratation qu'elle renferme. Amorphe, principalement lorsqu'elle a été précipitée par l'ammoniaque, elle devient un peu plus soluble dans l'eau.

L'aconitine cristallisée est un alcaloïde azoté; sa formule est

$$C^{54}H^{40}AzO^{20}.$$

Elle résulte des deux analyses suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Carbone | 59,96 | 60,18 |
| Hydrogène | 7,34 | 7,54 |
| Azote | 2,58 | 2,69 |

La moyenne de ces deux analyses donne :

| | |
|---|---|
| Carbone | 60,10 |
| Hydrogène | 7,40 |
| Azote | 2,60 |
| Oxygène (obtenu par différence) | 29,90 |
| | 100,00 |

d'où l'on tire la formule

$$C^{54}H^{40}AzO^{20}.$$

La formule de l'aconitine amorphe, donnée par Stahlschmidt, était

$$C^{60}H^{47}AzO^{14}.$$

Bien que ces analyses fassent connaître la composition élémentaire de l'aconitine, on ne peut dire ni quelle est sa véritable constitution chimique, ni de quelle manière sont groupés ses éléments.

Cependant, la façon dont se comporte cet alcaloïde en présence de la liqueur d'où on le sépare de certains corps étrangers, et, de plus, quelques-unes de ses réactions tendraient à faire supposer qu'il fait partie de la classe des *glucosides*.

Ainsi, l'aconitine pure, qui ne réduit pas sensiblement la liqueur de Felhing, produit une réduction très-marquée, après une ébullition prolongée, en présence d'un acide minéral étendu.

En présence d'un ferment, la levûre de bière par exemple, au contact de l'air et d'une certaine quantité d'eau, elle donne lieu à un dégagement d'acide carbonique.

Sous quelles influences ce dédoublement peut-il se produire? Le fait bien établi, c'est que l'aconitine pure n'est pas décomposée rapidement, même en solution acide, à la température de 100 degrés, tandis qu'au sein d'une liqueur extractive elle disparaît promptement, sous l'influence de la même température.

L'aconitine présente donc des analogies remarquables avec les glucosides, et il est permis, en attendant son étude chimique plus complète, de la rapprocher de cette classe de corps.

L'aconitine cristallisée est inodore et possède une saveur amère peu intense; son action physiologique se traduit sur la langue par une sensation de picotement et de fourmillement caractéristiques.

Elle n'est pas volatile à 100 degrés, et elle conserve, à cette température, sa forme et ses propriétés. De 100 à 140 degrés, elle ne s'altère pas; mais elle prend une teinte un peu jaunâtre, qui s'accentue avec l'élévation de température.

Au-dessus de 140 degrés, elle fond, se décompose et semble se volatiliser en partie.

Elle est *soluble* dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, la benzine et surtout le chloroforme.

Elle est *insoluble* dans la glycérine, les huiles de pétrole lourdes ou légères.

Dissoute dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, elle dévie à gauche le plan de polarisation.

Soumise à l'électrolyse, elle ne donne aucun résultat.

Sans action sur le tournesol en solution dans l'eau, à cause de sa faible solubilité dans ce liquide, elle ramène au bleu une teinture alcoolique de tournesol rougie par un acide.

Elle est très-soluble dans les acides étendus et forme avec un certain nombre d'entre eux des sels cristallisables. L'acide carbonique lui-même jouit de la propriété de la dissoudre; mais la combinaison n'est pas stable, et, par l'évaporation spontanée de l'acide carbonique, l'aconitine, qui ne peut rester en dissolution dans l'eau, vient le plus souvent cristalliser à la surface du liquide.

Soumise aux réactifs, soit pure, soit à l'état de dissolution dans un acide, elle présente les réactions suivantes, qui se rapprochent beaucoup, d'ailleurs, de celles qui ont été observées avec les aconitines amorphes les plus actives, par exemple, celle de M. Hottot :

*Acide azotique.* — Dissolution sans coloration.

*Acide phosphorique.* — Dissolution, puis coloration violette, si l'on chauffe avec précaution dans une petite capsule de porcelaine.

*Acides faibles.* — Dissolution rapide et formation de sels non déliquescents, généralement cristallisables.

*Alcalis fixes.* — Précipité blanc d'aconitine amorphe, insoluble dans un excès de réactif, dans une liqueur concentrée.

*Ammoniaque.* — Même réaction, précipité quelquefois lent à

[redacted]



se former avec un chlorhydrate. Lorsque la précipitation se fait à chaud, l'aconitine se précipite quelquefois à l'état cristallisé.

*Carbonate et bicarbonate de potasse.* — Précipité blanc abondant, insoluble dans un excès de réactif. En présence de l'acide tartrique, le précipité ne se forme pas dans une liqueur étendue. Dans une liqueur concentrée, il est quelquefois cristallin.

*Acétate neutre et acétate basique de plomb.* — Pas de précipité.

*Acides gallique et pyrogallique.* — Pas de précipité.

*Acide purique.* — Précipité blanc, lent à se former, soluble dans un excès d'ammoniaque.

*Tannin.* — Précipité blanc abondant, insoluble dans l'eau acidulée, caractère précieux qui permettra d'employer le tannin comme contre-poison.

*Chlorure d'or.* — Précipité blanc jaunâtre, insoluble dans un excès d'eau, soluble dans l'alcool.

*Chlorure de platine.* — Même réaction.

*Iodure double de mercure et de potassium.* — Réactif de Winckler, précipite en blanc, même $\frac{1}{20000}$.

*Eau iodée.* — Précipité brun-kermès.

*Iodure de potassium ioduré.* — Même précipité.

*Sulfocyanure de potassium.* — Précipité blanc, cristallin, se formant lentement.

L'aconitine cristallisée forme, avec les acides, des sels définis, généralement cristallisables. On les prépare en saturant l'acide étendu d'eau par de l'aconitine en excès, chauffant légèrement pour assurer la saturation, filtrant et faisant évaporer la solution à une douce chaleur.

Le nitrate est un des plus remarquables, par la facilité avec laquelle il cristallise, et par le volume de ses cristaux.

On peut l'obtenir directement, en agitant de l'éther chargé d'aconitine, avec une baguette imprégnée d'acide azotique. Le nuage blanc qui se forme est de l'azotate d'aconitine, en cristaux microscopiques, qui se déposent au bout de quelques minutes.

L'iode, le brome agissent sur l'aconitine cristallisée, comme sur un grand nombre d'autres alcaloïdes; il y a formation d'iodure ou de bromure d'aconitine, ou de dérivés de cet alcaloïde analogues à la bromocodéine.

Telles sont, en résumé, les principales propriétés de l'aconitine cristallisée; si, considérées isolément, elles ne sont pas très-caractéristiques, elles permettent cependant, par leur ensemble, d'établir son individualité.

Les propriétés physiologiques de cette substance si énergique permettent encore de contrôler les résultats fournis par la chimie; car l'*aconitine cristallisée* est constante dans son action spéciale sur le système nerveux, et se montre toujours plus active que les substances déjà extraites de l'aconit, et désignées sous les noms d'*Aconitine*, de *Napelline*, d'*Aconelline*.

## NOTE SUR LE PASSAGE DE L'IODATE DE POTASSIUM PAR L'ÉCONOMIE ANIMALE;

PAR M. MELSENS,
Membre de l'Académie royale de Belgique, Examinateur permanent à l'École militaire.

J'ai prouvé que l'iodate de potassium était réduit et transformé en iodure, quand il passait par l'économie animale. Je crois avoir démontré, expérimentalement et sans contestation possible, que l'iodure de potassium est un médicament inoffensif par lui-même, tandis qu'il faut considérer l'iodate comme constituant un véritable poison.

Voici quelques faits à l'appui de cette dernière opinion, qui n'est pas généralement admise et souvent mal comprise ou mal interprétée.

[redacted]



Un chien, du poids de $9^{k},600$, recevant à discrétion une nourriture composée de boulettes de pain et de viande intimement mélangés, ayant à sa disposition de l'eau et du lait, est soumis à l'administration de l'iodate de potassium, dissous dans l'eau, à la dose de 2 grammes par jour. L'administration se fait en deux fois, le matin après son repas et le soir avant son repas. On observe des vomissements dès la première administration; mais ceux-ci offrent, le troisième jour, un phénomène très-curieux : le pain est coloré en bleu violacé par places dans la pâte vomie, comme si l'on avait injecté une dissolution d'iode dans l'estomac. Ce phénomène se reproduit plusieurs fois encore, les jours suivants. Le chien meurt après quelques jours; il ne pèse plus que $7^{k},600$. L'iodate de potassium, dans ces conditions, est donc bien un *poison*.

On place 20 grammes d'iodate de potassium sous la peau du dos d'un chien pesant $6^{k},600$, dans deux poches pratiquées à droite et à gauche de la colonne vertébrale, un peu au-dessus des omoplates. L'animal avait pris son repas quelque temps avant l'opération et sa nourriture était composée de pain et de viande de cheval hachée, sous forme de fricadelles. Environ une heure après, on rencontre un peu d'iode dans la salive; l'essai se fait en frottant du papier à écrire amidonné le long de la mâchoire. Une heure et demie après, survient un premier vomissement légèrement acide, pain et viande; on y reconnaît, avec la plus grande facilité, la présence d'un iodure soluble; l'essai se fait en délayant dans l'eau, la matière vomie, filtrant et ajoutant ensuite de l'eau d'amidon. La présence de l'iodate recherché par l'acide sulfureux n'est pas assez caractéristique pour pouvoir l'affirmer. Cependant, en ajoutant de l'acide chlorhydrique au liquide filtré amidonné, on observe une légère coloration bleue, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'action du chlore.

Vingt minutes après, un second vomissement renferme des débris de viande et de la mie de pain colorée en bleu violacé. Cette couleur disparaît par la potasse, le chlore, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux; elle disparaît aussi en chauffant l'eau dans laquelle on a divisé les grumeaux colorés; l'action du chlore fait reparaître la couleur, qui se manifeste encore mieux en ajoutant de l'eau d'amidon à l'eau dans laquelle les grumeaux bleus ont été broyés.

Après quelques légers vomissements, dans lesquels on observe des grumeaux colorés en bleu violacé, l'animal ne rend plus qu'un liquide incolore excessivement visqueux, qui tend à devenir alcalin; la réaction alcaline devient ensuite parfaitement nette. La viscosité de cette matière spumeuse est très-caractéristique et s'est présentée presque constamment dans mes recherches sur l'administration de l'iodate de potassium; si le sang en renfermait, il me paraît incontestable que son passage à travers les capillaires serait rendu bien difficile.

Le chien opéré à dix heures et demie du matin était très-malade quelques heures après l'opération. Il est mort dans la nuit, bien qu'on soit parvenu à extraire des deux plaies un peu plus de 12 grammes d'iodate, et que l'absorption n'ait porté que sur une fraction du sel employé.

J'ai vu mourir un chien de 5 kilogrammes en moins de vingt-quatre heures, alors que la quantité d'iodate absorbé par la voie hypodermique ne s'élevait guère qu'à 3 grammes environ.

L'iodate, dans ces conditions, est donc *un poison violent.*

Ces trois faits, et d'autres que j'ai observés, répondent aux opinions émises par M. le D^r Rabuteau contre ma manière d'interpréter ceux que j'ai déjà énoncés et confirment ce que j'ai dit des conséquences mortelles iné-

[redacted]



vitables qui suivent l'administration de l'iodate de potassium.

La chair musculaire fraîche légèrement acide et les organes animaux nettement alcalins, les glandes, le foie, la rate, etc., réduisent à froid et partiellement l'iodate de potassium.

L'albumine pure du sérum de sang de cheval et la fibrine parfaitement lavée ne paraissent pas altérer, même en quelques jours, la constitution de l'iodate de potassium; mais les globules du sang, bien séparés par dépôt du sérum surnageant, prennent, sous l'influence d'une dissolution d'iodate de potassium, fût-elle même rendue légèrement alcaline ou acide au papier de tournesol, une coloration rouge de sang artériel, mais dont la vivacité, dans quelques cas, me paraît exaltée. Les globules disparaissent plus ou moins rapidement et l'on obtient un liquide rouge-grenat qui paraît parfaitement limpide à l'œil nu. La concentration de l'iodate, sa réaction aux papiers de tournesol, les quantités relatives de globules et de sel mis en présence, le contact de l'air, soit que la matière puisse se dessécher lentement, soit qu'elle reste humide, la température, le temps, etc., modifient le résultat final. Même à froid, on peut obtenir des grumeaux couleur brique sombre, insolubles dans l'eau; dans tous ces cas, il m'a été impossible de constater la présence de l'iodure de potassium ou la réduction de l'iodate à la température ordinaire; aussi ces faits méritent-ils une étude spéciale.

# FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE LA NITRIFICATION. COMPOSITION DES TERREAUX DE TANTAH (Basse-Égypte);

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

La théorie encore si obscure du grand phénomène naturel de la nitrification, et le rôle important que les chimistes agronomes font jouer aujourd'hui aux nitrates dans le développement de la matière végétale, me portent à publier le résultat de l'analyse à laquelle des terreaux d'Egypte ont été soumis dans le laboratoire de l'École d'Agriculture de la Seine-Inférieure.

Ces terreaux m'avaient été remis par M. Ernest Baroche, à son retour d'Égypte; ils avaient été prélevés par lui, l'un à la surface, et l'autre à une certaine profondeur du sol de Tantah. Ils nous fournissent ainsi deux termes de comparaison qui permettent de suivre dans le même lieu, et pour ainsi dire sur le même point, les progrès accomplis dans la formation du salpêtre pendant une période de plusieurs siècles.

## ORIGINE DES TERREAUX DE TANTAH.

Tantah est une ville située dans le delta du Nil, et dont chaque maison abrite à la fois une famille égyptienne et le bétail, vache et âne, correspondant à ses besoins. Le peu de solidité de ces bâtiments, construits simplement en limon du Nil incorporé avec de la paille et séché au soleil, amène fréquemment des éboulements, sur lesquels l'Égyptien élève une nouvelle demeure tout aussi instable que la première, et dont la ruine future devra servir encore à exhausser le sol. C'est ce qui explique l'espèce de monticule qui sert de base à la plupart des chaumières de Tantah, et dont quelques-uns (ce sont les plus considérables) remontent, à ce qu'il paraît, à une haute antiquité. On comprend aisément qu'il en soit ainsi, et comment il puisse y avoir,

en outre, une certaine relation entre l'importance de ces monticules et leur âge. Dans tous les cas, ce sol des chaumières égyptiennes étant devenu le réceptacle des produits solides et liquides de nombreuses générations, j'ai pensé qu'il pouvait nous servir à révéler, par l'analyse comparative de ses éléments antiques et récents, la nature des métamorphoses que la molécule azotée de la matière organique avait subies de la part du temps, du limon du Nil, jouant le rôle de support, et des milieux météorologiques, et jusqu'à un certain point aussi, à nous indiquer la mesure même suivant laquelle ces métamorphoses s'étaient accomplies.

Considérée à ce point de vue, l'étude de la nitrification devait encore offrir un certain intérêt.

Voici quels sont les résultats d'un premier examen :

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES TERREAUX DE TANTAH.

| *Terreau nouveau.* | *Terreau ancien.* |
|---|---|
| Couleur jaune de guano foncé. | Couleur jaune de guano foncé. |
| Renferme beaucoup de paille. | Renferme peu de paille. |
| Inodore et insipide. | Inodore et insipide. |
| Neutre aux réactifs colorés. | Neutre aux réactifs colorés. |
| Abandonne à l'alcool ordinaire une assez forte proportion d'une matière organique verte. | N'abandonne à l'alcool ordinaire qu'une faible proportion d'une matière organique jaune verdâtre. |
| Contient des nitrates et des sels ammoniacaux. | Contient des nitrates et des sels ammoniacaux. |
| Donne des cendres rouges ne renfermant pas de carbonates. | Donne des cendres rouges ne renfermant pas de carbonates. |
| Eau dégagée à 110 degrés p. 100, 14,276. | Eau dégagée à 110 degrés p. 100, 10,719. |
| Azote total du terreau desséché à 110 degrés p. 100, $0^{gr},696$. | Azote [1] total du terreau desséché à 110 degrés p. 100, $0^{gr},670$. |

[1] L'azote a été dosé à l'état de gaz par le procédé de M. Dumas.

Ce tableau ne nous offre *a priori* qu'une très-faible différence entre les deux terreaux, bien que l'un soit de formation récente, et que l'autre remonte à une haute antiquité. Ce qu'il présente cependant de remarquable, c'est la presque égalité d'azote total signalée dans ces deux substances. Les habitants de Tantah ne se méprennent pas néanmoins sur les qualités fertilisantes de ces deux terreaux, et c'est avec avidité qu'ils recherchent le terreau ancien. Et cependant, ce que le tableau comparatif met encore en évidence serait, jusqu'à un certain point, en désaccord avec cette appréciation des agriculteurs égyptiens, puisque le terreau nouveau, quoique engrais moins actif, est un peu plus azoté que l'ancien.

A vrai dire, cette dissidence entre l'appréciation des paysans de la Basse-Égypte et les données de l'analyse est bien plus apparente que réelle. Elle disparaît entièrement devant un examen plus approfondi de la composition de ces terreaux. En effet, la détermination, faite avec soin par les procédés si précis de M. Boussingault, de l'azote sous les différents états où il se trouve dans ces engrais de même origine, mais d'âges si différents, fournit les nombres énoncés dans le tableau suivant :





*Composition des terreaux de Tantah séchés à l'air.*

| | TERREAU | |
|---|---|---|
| | NOUVEAU. | ANCIEN. |
| Eau | 14,276 | 10,719 |
| Matières organiques | 8,500 | 3,847 |
| Argile, silice, oxyde de fer, phosphate de magnésium et de fer | 72,088 | 80,000 |
| Chlorure soluble équival. à chlorure de sod. | 4,412 | 4,035 |
| Sulfate de chaux | 0,013 | 0,115 |
| Acide nitrique des nitrates (¹) | 0,147 | 0,847 |
| Ammoniaque toute formée (²) | 0,034 | 0,326 |
| Azote des matières organiques (³) | 0,530 | 0,111 |
| | 100,000 | 100,000 |
| AZOTE TOTAL | 0,696 | 0,670 |

(¹) Dosé par le procédé de M. Boussingault (*Agronomie, chimie agricole et physiologie*; 1861).

(²) C'est par le procédé de M. Boussingault, mais tel que je l'ai modifié, que l'ammoniaque toute formée a été dosée. La méthode du savant agronome du Conservatoire des Arts et Métiers consiste à faire bouillir l'engrais avec de la magnésie bien *lavée* et à condenser le gaz ammoniac qui se dégage dans de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique. Cette liqueur, qui doit toujours rester acide, est ensuite versée dans l'appareil à la pluie du même auteur et qui lui sert à doser l'ammoniaque des eaux météoriques. L'excès d'acide étant, en effet, saturé par de la potasse, le gaz ammoniac se dégage de nouveau sous l'influence de l'ébullition d'un litre d'eau privée d'*ammoniaque* et se trouve entièrement condensé dans la vapeur des premiers décilitres d'eau qui passent à la distillation. L'ammoniaque de cette nouvelle liqueur alcaline est ensuite évaluée par l'emploi simultané d'un acide et d'un alcali titrés. Cette méthode, quoique très-sensible, présente l'inconvénient d'être peu rapide et de nécessiter en outre de la potasse et de l'eau distillée complétement privées d'ammoniaque. On l'abrége beaucoup et sans nuire à sa précision en recueillant directement dans un petit ballon contenant de l'acide titré le gaz ammoniac produit par l'ébullition du mélange de magnésie lavée et d'engrais étendu d'eau *pure* et prenant ensuite le titre de l'acide après l'avoir fait bouillir dans le ballon même pour chasser l'acide carbonique qui aurait pu accompagner l'ammoniaque.

A l'aide de cette modification, on peut faire un dosage d'ammoniaque en moins d'une heure, alors qu'il faut deux et trois fois plus de temps par la méthode primitive de M. Boussingault.

(³) Obtenu par différence.

*Composition des terreaux de Tantah desséchés à 110 degrés.*

| | TERREAU | |
|---|---|---|
| | NOUVEAU. | ANCIEN. |
| Matières organiques | 9,915 | 4,308 |
| Argile, silice, oxyde de fer, phosphate de magnésium et de fer | 84,093 | 89,605 |
| Chlorure soluble équival. à chlorure de sod. | 5,147 | 4,520 |
| Sulfate de chaux | 0,015 | 0,129 |
| Acide nitrique des nitrates | 0,171 | 0,949 |
| Ammoniaque toute formée | 0,039 | 0,365 |
| Azote des matières organiques | 0,620 | 0,124 |
| | 100,000 | 100,000 |
| AZOTE TOTAL | 0,696 | 0,670 |

On peut saisir dans cet exemple remarquable de nitrification les effets du travail suivi par la nature pour la production du salpêtre. C'est l'azote, faisant partie primitivement du sang des premiers habitants de Tantah, et que les urines et les déjections ont ramené sur le sol à l'état déjà plus simple d'urée, d'acide urique,... qui abandonne, peu à peu, le carbone pour revêtir, avec l'aide des siècles et des milieux, la forme de salpêtre ammoniacal [1].

Cette filiation de la matière azotée, son passage du règne organique au règne minéral sont, pour ainsi dire, rendus évidents : 1° par les quantités équivalentes, presque rigoureusement exactes, d'acide nitrique et d'alcali volatil trouvées dans le terreau ancien et pouvant constituer le nitrate d'ammoniaque (0,949 $AzO^5$ exigent théori-

[1] Il serait peut-être également rationnel d'attribuer cette oxydation de l'azote, qui est probablement concomitante de la combustion lente des matières organiques, à la présence du peroxyde de fer contenu à haute dose dans le limon du Nil.

quement 0,299 $AzH^3$); 2° par l'égalité de poids entre l'azote organique et l'azote minéralisé dans le terreau de Tantah, à ses différents états.

Les tableaux qui suivent feront mieux ressortir ces particularités.

*Proportion de l'azote à ses divers états dans les terreaux de Tantah.*

| | TERREAU | |
|---|---|---|
| | NOUVEAU desséché à 100 degrés sur 100 parties en poids. | ANCIEN desséché à 100 degrés sur 100 parties en poids. |
| | gr | gr |
| Azote à l'état de nitrate.................... | 0,044 | 0,246 |
| Azote à l'état de sel ammoniacal.... ....... | 0,032 | 0,300 |
| Azote à l'état de matière organique......... | 0,620 | 0,124 |
| AZOTE TOTAL....... | 0,696 | 0,670 |

*Composition générale des terreaux de Tantah desséchés à 110 degrés, sur 100 kilogrammes.*

| | TERREAU | |
|---|---|---|
| | NOUVEAU. | ANCIEN. |
| | kil | kil |
| Nitrate d'ammoniaque ($AzH^4$, HO, $AzO^5$).... | 0,184 | 1,406 |
| Acide nitrique à l'état de nitrate de soude.... | 0,047 | ″ |
| Ammoniaque à l'état de sel autre que le nitrate | ″ | 0,066 |
| Azote des matières organiques.............. | 0,680 | 0,124 |
| Subst. minér. (argile, oxyde et phosph. de fer). | 89,255 | 94,254 |
| Matières organiques....................... | 9,894(¹) | 4,150 |
| AZOTE TOTAL............... | 0,696 | 0,670 |

(¹) Cette légère différence dans la proportion des matières organiques,

En résumé, le terreau de Tantah perd en vieillissant la moitié des substances organiques qu'il renfermait originairement, en même temps que sa richesse en salpêtre décuple au détriment de l'azote de ces mêmes substances. C'est là le fait saillant de nos analyses. Il explique, d'ailleurs, en la justifiant, la préférence accordée en Égypte au terreau ancien.

Mais ces données analytiques montrent, en outre, qu'au moins dans le cas spécial qui nous occupe, la formation de l'acide nitrique et celle de l'ammoniaque dans le terreau d'Égypte sont le résultat d'un phénomène concomitant, puisque le produit de la décomposition ultime des matériaux organiques qui composaient cet engrais séculaire est, en définitive, un salpêtre ammoniacal, c'est-à-dire une espèce chimique bien caractérisée.

La petite quantité de matière mise à notre disposition ne nous a pas permis de rechercher s'il existait dans le terreau nouveau quelques-uns de ces acides azotés si curieux, que M. Paul Thenard a découverts dans le fumier. Leur existence et leur dosage nous eussent peut-être révélé l'état intermédiaire par lequel l'azote organique passe momentanément avant de subir la dernière métamorphose en salpêtre ammoniacal, œuvre du temps et des milieux (1).

---

comparée avec celle qui se trouve indiquée dans le précédent tableau, provient de l'eau qu'on emprunte à ces matières pour constituer le nitrate d'ammoniaque ($AzH^3$, HO, $AzO^5$) dont les éléments constituants, la base et l'acide avaient été calculés à l'état anhydre dans les analyses.

(1) On peut penser que la transformation des matières organiques azotées ne se serait pas arrêtée à la production du nitrate ammoniacal, s'il s'était trouvé dans le terreau du Tantah des bases puissantes, potasse, chaux ou magnésie. L'ammoniaque elle-même se serait sans doute convertie en acide azotique. (*Note des Rédacteurs.*)

## ACTION DE L'IODURE PLOMBIQUE SUR QUELQUES ACÉTATES MÉTALLIQUES;

PAR M. DONATO TOMMASI.

---

L'iodure plombique, en réagissant sur les acétates méta liques, donne lieu à diverses réactions, qui varient suivant la nature de l'acétate que l'on a employé. Les acétates peuvent être divisés, à cet égard, en trois groupes :

1$^{er}$ *groupe.* — Acétates qui se combinent à l'iodure plombique. Dans ce groupe, il n'y a qu'un seul acétate : c'est celui de *potassium.*

2$^e$ *groupe.* — Acétates qui, en réagissant sur l'iodure plombique, donnent lieu à des phénomènes de double décomposition : *diacétate de cuivre, acétate de mercuricum.*

3$^e$ *groupe.* — Acétates qui n'agissent, vis-à-vis de l'iodure plombique, que comme de simples dissolvants : *acétates de sodium, d'ammonium, de lithium, de calcium, de baryum, de magnésium, de zinc, de manganèse, de fer, de chrome, de cobalt, d'aluminium, d'uranium.*

1$^{er}$ GROUPE. — *Combinaison de l'iodure plombique avec l'acétate de potassium. Iodacétate plombique acéto-potassique.*

Pour obtenir ce composé, à deux molécules d'acétate de potassium, préalablement dissoutes dans l'eau distillée bouillante, j'ajoute, par petites quantités à la fois, une molécule d'iodure plombique, et je maintiens l'ébullition jusqu'à ce que tout l'iodure ait été entièrement dissous et que le liquide, d'orangé qu'il était au commencement de l'opération, soit devenu d'un jaune extrêmement pâle. Ce changement de teinte se fait, pour ainsi dire, brusquement.

Voici la réaction qui a lieu entre l'iodure plombique et l'acétate de potassium

$$3\left(\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O} \\ \mathrm{K}\end{matrix}\Big\}\mathrm{O}\right)+2\left(\begin{matrix}\mathrm{I} \\ \mathrm{I}\end{matrix}\Big\}\mathrm{Pb''}\right)$$

$$=2(\mathrm{IK})+\left(2\left\{\begin{matrix}[\mathrm{O(C^2H^3O)}]' \\ \mathrm{I}\end{matrix}\right\}\mathrm{Pb''},\ \begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O} \\ \mathrm{K}\end{matrix}\Big\}\mathrm{O}\right).$$

Dès que la capsule commence à se refroidir, le liquide se prend en une masse amorphe d'un jaune paille. Pour faire cristalliser celle-ci, il suffit de la chauffer pendant quelques minutes avec douze fois son poids d'alcool absolu. La solution alcoolique est ensuite décantée dans un cristallisoir, qui doit être placé aussitôt sous une cloche renfermant de la chaux vive. Dans ces conditions, la liqueur ne tarde pas à laisser déposer une assez grande quantité de petites lamelles cristallines d'un blanc nacré très-brillant. On recueille celles-ci sur un filtre, qui a été préalablement séché et lavé à l'alcool absolu; on les laisse s'égoutter sous une cloche renfermant de la chaux vive, et l'on achève enfin leur dessiccation dans le vide.

L'iodacétate plombique acétopotassique, exposé au contact de l'air humide, jaunit en se décomposant partiellement, une certaine quantité d'iodure plombique étant mise en liberté. Chauffé dans un tube à essai au bain de paraffine à 140 degrés, il n'éprouve aucune altération; à partir de 180 degrés, il acquiert une légère teinte jaune et s'attache aux parois du tube. L'eau, à la température ordinaire, le décompose immédiatement en acétate de potassium, iodure plombique et acétate plombique. Les alcools amylique, éthylique et méthylique, les acides formique et acétique le décomposent également. L'alcool absolu et l'acétate d'éthyle anhydre le dissolvent, à chaud, en grande quantité. Ces solutions se prennent en masses cristallines par le refroidissement. L'acide sulfurique concentré le dé-

compose en iode, acide acétique et sulfates de plomb et de potassium.

2ᵉ GROUPE. — *Acétates qui font la double décomposition avec l'iodure plombique.*

*Diacétate de cuivre.*

| | |
|---|---|
| Eau distillée.................. | 100$^{gr}$ |
| Diacétate de cuivre ............ | 18 |

25 centimètres cubes de cette solution dissolvent à chaud 3 grammes d'iodure plombique. On constate, pendant la dissolution de l'iodure, un dégagement de vapeurs d'iode, en même temps que la solution d'acétate se trouble et acquiert une teinte verte. Le liquide, filtré, abandonne sur le filtre une poudre brune; celle-ci est composée d'une certaine quantité d'iodure plombique mélangé à du protoxyde de cuivre et à des traces d'iode. Quant à la liqueur filtrée, elle est constituée essentiellement par du diacétate de cuivre, tenant en solution des traces d'iode et d'acétate plombique.

*Acétate de mercuricum.*

Si l'on ajoute 7 grammes d'iodure plombique à une solution bouillante d'acétate de mercuricum renfermant :

| | |
|---|---|
| Acétate de mercuricum........... | 10$^{gr}$ |
| Eau distillée.................... | 40$^{cc}$ |

on remarque à l'instant même la formation d'un précipité rouge d'iodure mercurique. La réaction se passe de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Hg''\end{matrix}\right\} O^2 + I^2Pb'' = Hg''\left\{\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Pb''\end{matrix}\right\} O^2.$$

Il est assez curieux de voir un composé à peu près inso-

, l'iodure plombique, donner naissance à de l'iodure
urique, lui-même fort peu soluble.

OUPE. — *Acétates qui dissolvent simplement l'iodure plombique.*

*Acétate de sodium.*

odure plombique se dissout avec beaucoup de facilité une solution d'acétate de sodium. 1 gramme d'iodure sout aisément dans 50 centimètres cubes de solution ée et froide d'acétate de sodium, ou bien dans 25 centres cubes de cette même solution bouillante. Quelgouttes d'acide acétique ajoutées à une solution d'acéde sodium augmentent de beaucoup son pouvoir vant par rapport à l'iodure. C'est ainsi que 50 centres cubes de solution d'acétate, acidifiée par $\frac{1}{1}$ de centi- cube d'acide acétique cristallisable, peuvent dissoudre 'à 6 grammes d'iodure. Une plus grande quantité le acétique n'augmente pas la solubilité de l'iodure bique.

ction que l'iodure plombique exerce sur les autres tes ayant peu d'importance, je me bornerai à indiquer iantités d'iodure que 10 centimètres cubes de solution ntrée des divers acétates peuvent dissoudre à chaud :

| | |
|---|---|
| Acétate de lithium | 1$^{gr}$,8 |
| » d'ammonium | 16 |
| » de calcium | 2,3 |
| » de baryum | 2 |
| » de magnésium | 1 |
| » de zinc | traces |
| » d'aluminium | traces |
| » de fer | 1$^{gr}$ |
| » de cobalt | 0,5 |
| » de chrome | 2 |
| » d'uranium | traces |

Dans une prochaine Note, j'examinerai l'action de l'iodure de thallium sur les acétates, et en particulier sur ceux de potassium, de plomb et de thallium.

## DE LA VALEUR A ASSIGNER AUX MESURES DE CAPACITÉ CHEZ LES GRECS ET LES ROMAINS ET DE SON CONTROLE PAR LA RATION ALIMENTAIRE DU SOLDAT;

PAR M. GAULDRÉE BOILLEAU.

La question de la valeur exacte qu'il faut attribuer aux mesures de capacité en usage dans l'antiquité a été traitée très-diversement par les métrologues, et, en dernier lieu, avec beaucoup de développement et d'érudition, par don V. Vasquez Queipo, dans son *Essai sur les systèmes métriques et monétaires chez les anciens peuples* (1).

Deux systèmes restent en présence.

Les uns attribuent aux mesures attiques une capacité égale à celle des mesures romaines correspondantes.

Les autres réduisent les mesures grecques dans une proportion plus ou moins forte : don Vasquez est du nombre, et il estime leur capacité aux *trois quarts* de celle des mesures romaines. L'étude approfondie qu'il en a faite et sur les résultats de laquelle il s'appuie doit faire considérer la discussion comme épuisée *au point de vue de l'érudition;* mais il reste à soumettre les résultats pré-

(1) Paris, chez Dalmont et Dunod; 1859. Don V. Vasquez Queipo, sénateur et directeur général des colonies du royaume d'Espagne, était ancien élève de l'École centrale des Arts et Manufactures. Son ouvrage renferme un grand nombre de données précises, tirées du poids des meilleurs types monétaires existant dans les collections de l'Europe et de la valeur des mesures anciennes les plus authentiques. (*Note des Rédacteurs.*)

sentés par don Vasquez à une épreuve pratique indispensable.

Hérodote, Thucydide, Xénophon ont précisé en mesures grecques, avec une irrécusable autorité, *la composition de la ration de vivres du guerrier grec;* Polybe l'a fait, d'une manière également indiscutable, pour la ration de blé du *soldat et du chevalier romain,* ainsi que pour *la ration d'orge du cheval.*

« *Les monuments valent mieux que les textes, à condition qu'ils soient parfaitement déterminés :* » don Vasquez le déclare lui-même (*Essai,* t. I, 524).

Or, rien de moins altéré par le cours des siècles que le corps de l'homme, aussi bien que celui de son compagnon de guerre; et rien de mieux déterminé que leurs besoins, sous le rapport des aliments. Les équivalents donnés par don Vasquez, des mesures anciennes en mesures françaises, produisent-ils des quantités correspondant aux besoins de l'homme et du cheval? Telle est la question que nous allons traiter : de la solution à laquelle on sera conduit ressortiront les résultats métriques auxquels on devra s'arrêter de préférence.

La physiologie moderne résume, dans sa partie principale, du moins, l'alimentation indispensable à l'homme et aux animaux supérieurs comme étant représentée par trois sortes de produits : une substance albuminoïde, une substance amylacée ou sucrée et une matière grasse.

Le blé présente à lui seul, et surtout le blé des pays chauds, toujours plus riche en gluten, la réunion nécessaire des deux matières : albuminoïde et amylacée. On va voir que l'addition de la matière grasse qui manquait avait été déjà jugée indispensable par l'expérience des anciens.

Il ne faudrait pas considérer le blé très-amylacé de nos climats et de nos cultures forcées comme pouvant remplacer un blé plus riche en gluten, matière capable de remplacer la viande, qu'on récolte, soit en Italie, soit en Orient.

[redacted]



Cette restriction faite, les bases de la discussion sont les suivantes :

La partie essentielle de la subsistance du *guerrier grec* consistait par jour : 1° en un *chénice d'orge*, augmenté, dans le rapport, *d'un sixième de graine de lin* (*Administration militaire*, p. 183) tenant lieu de corps gras, ou, à son défaut, *d'huile d'olive* (*Administration militaire*, p. 204 et 208). — Hérodote, Thucydide, Xénophon, Pline (l'Ancien) ; 2° en *deux cotyles de vin*, mêmes autorités (*Administration militaire*, p. 208).

*Le menstruum de blé du légionnaire et du chevalier romain* comprenait les *deux tiers d'un médimne attique*, soit *quatre hectes ou modios* Polybe (*Administration militaire*, p. 242).

*L'allocation mensuelle* pour les *trois chevaux* du chevalier était de *sept médimnes attiques d'orge*, soit, *par cheval et par mois, deux médimnes et un tiers* ou *quatorze modios* Polybe (*Administration militaire*, p. 242).

Le poids spécifique de l'orge et du blé est fixé par Pline (*Administration militaire*, p. 190), comme il suit, par *modius* romain : *orge*, quinze livres romaines ; *blé*, vingt et une livres romaines.

Avant d'aller plus loin, faisons remarquer tout de suite que le blé et l'orge étaient distribués à *l'état brut*, conséquemment sans nettoyage préalable : d'où il résultait, en raison des procédés de culture et surtout de dépiquage des céréales chez les anciens, une proportion notable de matières inertes ou de graines impropres à l'alimentation. Tite-Live rapporte, à cet égard, un incident décisif dans la guerre contre Persée. Ce prince se tenait renfermé dans son camp de Sycurium. « Là, il sut que les Romains, après avoir récolté, à la hâte, les blés des environs, les transportaient, et que chacun, ensuite, devant sa tente, détachait à la main les épis des gerbes *pour avoir un grain plus* propre à broyer sous la meule (Tite-Live, xl, n. 64). »

De cette particularité, qui devait être plus applicable encore à l'orge, on peut conclure une perte d'aliment, pour l'homme ou le cheval, laquelle ne devait pas être inférieure à 3 pour 100.

Cela posé, nous indiquons, dans le relevé suivant, les équivalents que nous et don Vasquez avons assignés, chacun de notre côté, aux mesures grecques ou romaines, dont il vient d'être fait mention.

| MESURES DE CAPACITÉ. | ADMINISTRATION militaire dans l'antiquité (1). | ESSAI sur les systèmes métriques, etc., chez les anciens (2). |
|---|---|---|
| *Grecques.* | | |
| | lit | lit |
| Cotyle | 0,235 00 | 0,203 90 |
| Chénice | 940 00 | 815 60 |
| Hecte ou modios | 7,500 00 | 6,524 80 |
| Médimne | 45,000 00 | 39,136 80 (3) |
| *Romaines.* | | |
| Sextaire | 0,535 50 | 0,541 66 |
| Modius | 8,570 00 | 8,666 66 |
| Quadrantal ou amphore | 25,700 00 | 26,000 00 |
| POIDS. | | |
| | kil | kil |
| Livre romaine | 0,327 18 | 0,325 00 |

(1) *Documents*, Note B, p. VI.
(2) T. II, p. 443-444.
(3) Il y a ici, dans don Vasquez, une erreur d'impression; la valeur attribuée au cotyle 0[lit.]20390 × 192 = 39,148 80.

Le tableau comparatif qui suit présente, d'après les bases que nous venons de relever, les équivalents des rations dont la composition chez les Grecs et les Romains a été constatée par les textes rappelés plus haut.

[redacted]



| | COMPOSITION des rations. | ÉQUIVALENTS EN MESURES FRANÇAISES. | | | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Administration militaire dans l'antiquité (1). | Essai sur les systèmes métriques, etc. | Réductions résultant des évaluations de D. Vasquez. | |
| GUERRIER GREC. *Ration de vivres.* | | | | | (1) Les résultats portés dans cette colonne sont extraits des pages 208 pour les Grecs, et 242 pour les Romains. |
| Orge, par jour............. | 1 chenice. | $0^{kil}$,630 (2) 611 (4) | $0^{kil}$,535 (3) 519 | $0^{kil}$,095 | (2) Orge.................... kil 0,538 30<br>Graine de lin, $\frac{1}{6}$ en sus (*voir* p. 183 et 204)... 0,091 70<br>0,630 00 |
| Vin id. ............. | 2 cotyles. | $0^{lit}$,500 (5) | $0^{lit}$,408 | $0^{lit}$,092 | |
| SOLDAT ET CHEVALIER ROMAIN. *Ration de vivres.* | | | | | (3) Orge.................. 0,458 77<br>Graine de lin........... 0,076 23<br>0,535 00 |
| Blé { par mois........... | 4 modios attiq. | $24^{kil}$,040 | $20^{kil}$,553 | $3^{kil}$,487 | |
| Blé { par jour........... | $\frac{4\ \text{modios.}}{29,5}$ | $0^{kil}$,815 790 | $0^{kil}$,697 676 | $0^{kil}$,118 | |
| Vin id. ............ | 2 cotyles. | $0^{lit}$,500 | $0^{lit}$,408 | $0^{lit}$,092 | (4) Les nombres en petits caractères indiquent le poids net du blé et de l'orge, déduction faite du déchet de 3 pour 100. |
| CHEVAUX. | | | | | |
| Orge { par mois........... | 14 modios attiq. | $60^{kil}$,097 | $51^{kil}$,383 | $8^{kil}$,714 | (5) 47 centilitres comptés pour 50. |
| Orge { par jour........... | $\frac{14\ \text{modios}}{29,5}$ | $2^{kil}$,035 1,974 | $1^{kil}$,742 1,690 | $0^{kil}$,293 | |

Maintenant, il y a lieu d'examiner si les réductions que les mesures grecques de capacité subiraient par suite des fixations de don Vasquez laisseraient aux rations une composition telle, que la subsistance de l'homme chez les Grecs, de l'homme et du cheval chez les Romains, s'en serait trouvée convenablement assurée. Pour arriver à cette appréciation avec une parfaite exactitude, ne perdons pas de vue, comme nous l'avons rappelé, que les grains étaient distribués à l'état brut : ainsi, la *ration d'orge du guerrier grec,* déjà réduite à 535 grammes par les équivalents de don Vasquez, *n'en aurait représenté réellement que* 519, — graine de lin comprise.

Les *Comédies d'Aristophane* (*Administration militaire,* p. 202), l'incident de la distribution faite aux *Dix mille,* à Byzance, par les ordres du navarque Anaxibius (p. 204), prouvent que, en général, des aulx, des oignons étaient l'unique accompagnement de la *polenta* (p. 182 et 183). La ration de vin, de deux cotyles, devait contribuer pour beaucoup à soutenir l'homme; mais celle-là aussi se serait trouvée notablement réduite.

La ration journalière du Romain (légionnaire et chevalier) dépasse notablement celle du guerrier grec, comme supériorité alimentaire de la denrée et aussi comme quantité. L'explication de ce fait est facile et concluante : vigueur, énergie de race, charge du soldat, marches, travaux de tout genre, se trouvaient réunis chez le Romain dans des proportions inconnues au guerrier grec, qui se reposait sur son valet de tous les soins, et ne reprenait son énergie que pour combattre. Avec de pareilles conditions, la ration du Romain ne dépassait point celle du Grec. Réduite, par suite des fixations de don Vasquez, à 697 grammes, et en poids net à 676 grammes, on peut dire avec assurance qu'elle aurait été tout à fait insuffisante, de même que l'autre.

Que l'on se souvienne, en outre, du fait rapporté par Plutarque (*Administration militaire,* p. 245). Caton (l'Ancien),

[redacted]



pour lui et pour les cinq personnes de sa suite, peut réaliser une économie de 204 grammes de blé par personne et par jour sur la ration du légionnaire. Caton et deux officiers, ses aides de camp, étaient montés; les trois serviteurs, simples valets, n'étaient pas armés; trois chevaux de bât portaient les bagages : telles sont les causes qui, jointes à la rigide sobriété du général, auront permis de réaliser cette économie; mais, d'après les fixations de don Vasquez, la ration individuelle aurait été réduite, dans ce cas, à 506 grammes poids net : qui oserait dire que ce restant aurait pu suffire, soit à la nourriture de Caton, soit à celle de chacun des siens ?

Enfin, et comme argument décisif, faisons le rapprochement des allocations romaines avec celles du tarif de guerre de l'armée française, appliqué non-seulement en campagne, mais aussi dans les camps d'instruction.

| | | kil | kil |
|---|---|---|---|
| Pain (¹) | de repas | 0,750 | 1,000 |
| | de soupe | 250 | |
| Viande fraîche | | | 0,300 |
| Légumes comprimés pour la soupe | | | 0,025 |
| ou 75 grammes de légumes frais environ. | | | |
| Riz ou légumes secs et graisse d'assaisonnement | | | 0,075 |
| | | | 1,400 |

Pour les rendre comparables, ramenons d'abord, comme il convient, ces quantités au même état, relativement à l'eau qu'elles contiennent.

| | kil. |
|---|---|
| 1 kilogramme de pain de troupe représente en farine | 0,700 |
| 0kil,300 de viande fraîche égalent en viande ramenée à l'état du gluten du blé | 0,150 |
| Riz, légumes secs ou comprimés | 0,100 |
| | 0,950 |

(¹) Fabriqué avec de la farine blutée à 20 pour 100.

Voilà, toute réduction faite, la valeur de la ration moderne, comparable à la ration ancienne, du moins pour les quantités et réserve faite des qualités. Ajoutons-y le complément réglementaire.

| | |
|---|---|
| Café torréfié, en remplacement de vin ou d'eau-de-vie. | 0,016 |
| Sucre | 0,021 |
| Vin | $0^{lit},250$ |
| ou Eau-de-vie | $6^{centil},25$ |

Les rations de sucre, de café et de liquides sont souvent cumulées.

Telles sont les allocations journalières, faites à notre soldat de petite race, moins haut de taille, portant une charge bien inférieure à celle du légionnaire, et n'ayant pas à subir la moitié des travaux et des fatigues de son rude et énergique devancier. D'après ce rapprochement, il semble facile de décider :

*Si la ration de 790 grammes de blé net*, attribuée à ce dernier, est excessive ?

*Si celle de don Vasquez, de 676 grammes*, aurait été suffisante.

Le Romain était sobre, il est vrai, par nature et par éducation ; de plus, il savait l'être par raisonnement et par devoir. On en trouve la preuve dans une circonstance mémorable et digne d'admiration : la marche forcée du consul Claudius Néro, volant au secours de son collègue Livius, qu'Asdrubal pouvait écraser.

Par la vigilante prévoyance de Néro, que des événements rapprochés de nous rendent encore plus admirable à nos yeux, tout est disposé sur la route, principalement les subsistances, afin de prévenir les moindres retards. « Partout les habitants pressent les soldats d'accepter pour eux, pour leurs chevaux, les aliments qu'ils ont préparés avec profusion ; *mais les soldats, rivalisant de modération, ne prennent que le nécessaire, ne perdent pas un instant,*

[redacted]



*ne quittent même pas leurs enseignes pour manger.* » (*Administration militaire,* p. 124.)

Voilà à quelles sources irrécusables on peut puiser l'explication de la sobriété du soldat romain, et acquérir la conviction que, en y ajoutant les 50 centilitres de vin dont la distribution lui était faite, sa ration *de 790 grammes de blé,* souvent seul, ou de blé avec de la viande ou autres denrées substituées, pouvait lui suffire. Mais il y a des bornes qui ne sauraient être dépassées, *surtout lorsque l'on est sur la limite du strict indispensable*, et l'on reconnaîtra avec nous l'impossibilité de descendre au-dessous de celles auxquelles nous nous sommes arrêté.

Le rapprochement à l'égard du cheval est peut-être plus décisif encore que pour l'homme. Notre ration de guerre, pour la cavalerie légère (non compris le foin et la paille), est en orge ou avoine, *nette et criblée,* de... $3^{kil},800$

D'après les indications de Polybe et les équivalents adoptés par nous, le cheval, dans la légion, recevait seulement $2^{kil},035$ poids brut, soit net.......................... $1^{kil},974$

Les fixations de don Vasquez abaisseraient la ration, poids net, à.................. $1^{kil},690$

C'est avec une profonde conviction que nous considérons comme insuffisants les équivalents assignés par don Vasquez aux mesures grecques de capacité.

Nous avons cherché la lumière dans la pratique des nécessités de la vie, parce que, en la demandant seulement à l'interprétation *probable*, parfois équivoque (*Essai,* t. I, p. 123, exemple de Josèphe), de textes plus ou moins contradictoires, la discussion reste toujours possible. En effet, à bien peu d'exceptions près, les écrivains de l'antiquité paraissent avoir éprouvé la plus grande *indifférence* pour les questions et les applications de poids et de mesures. Il en a été de même, du reste, jusqu'ici, de nos jours : on est étonné parfois de cette indifférence, en consultant

[redacted]



nos éditions grecques et latines et les traductions, notes ou commentaires dont elles sont accompagnées.

Nous en citerons un exemple. Dans sa traduction latine, très-estimée, de Polybe (*Lipsiæ*, 1789), le savant philologue Schweighæuser lui-même a adopté l'expression *ulna* pour équivalent du mot grec ὀργυιά; et, dans sa traduction française du même historien (Paris, 1847), M. Félix Bouchot, professeur de rhétorique au lycée de Versailles, a employé le mot *coudée* dans le même sens. Sur la foi de cette interprétation, une personne qui ne posséderait pas le texte grec, ou qui ne serait pas en état de le consulter (ce qui pourrait arriver notamment à des officiers de terre ou de mer désireux de s'instruire), attribuerait à la mer d'Azof (autrefois *Palus-Méotide*) une profondeur actuelle triple de celle qu'elle avait au temps de Polybe (IV, 40), tandis qu'elle est restée la même, et trouverait très-énigmatique l'admiration de l'historien pour les proportions colossales que les Romains et les Carthaginois avaient données à leurs constructions navales, comparativement à la *trirème* des Perses et des Grecs, aux époques des guerres médiques et de la guerre du Péloponèse (I, 63).

La parfaite exactitude du renseignement, précieux à plus d'un titre, donné par Polybe, est démontrée par la dernière carte publiée sur la mer d'Azof (1860) par le dépôt de la marine : c'est là un titre irrécusable à l'entière confiance que l'on doit accorder à Polybe, dans la fixation d'un chiffre qui devait lui être familier, celui de la composition des rations de vivres, attribuée par lui aux légions romaines. Il restait à en déterminer la véritable signification en mesures françaises : nous croyons y avoir réussi autant qu'il est possible de le faire.

Mais le désaccord même que nous avons dû signaler entre nos appréciations et celles d'un savant aussi éminent et aussi consciencieux que don Vasquez nous oblige à émettre le vœu que ces sortes de questions ne demeurent

pas dans le domaine de l'érudition et qu'elles soient considérées par l'administrateur et par le physiologiste comme autant d'expériences dont l'espèce humaine a été l'objet pendant de longs siècles, et dont on ne saurait interpréter les résultats avec certitude qu'après en avoir précisé les données.

## SUR LA NATURE ET LA CONSTITUTION DE L'ACIDE TANNIQUE;

PAR M. H. SCHIFF (¹).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

La constitution de l'acide tannique a été l'objet de nombreux travaux, mais il s'en faut que les données expérimentales que l'on possède sur la matière présentent un accord satisfaisant. C'est un fait que l'acide tannique brut renferme de la glucose, et que ce corps n'y est pas contenu à l'état de simple mélange. D'un autre côté, il est constant que les indications concernant la quantité de glucose sont variables, et que la proportion de cette substance dans le tannin peut être réduite à quelques centièmes par des procédés de purification convenables, sans qu'on puisse remarquer la moindre altération dans les propriétés de l'acide tannique. En présence de ces incertitudes, les uns soutiennent que l'acide tannique est une glucoside, les autres lui refusent ce caractère. Les recherches suivantes paraissent conduire à la solution définitive de cette question.

Lorsqu'on délaye l'acide gallique dans de l'oxychlorure de phosphore jusqu'à consistance d'une bouillie claire, et

(¹) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 231, n° 5; 1871.

qu'on chauffe le tout au bain-marie et finalement au bain d'huile à 120 degrés, on observe un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, et il reste une poudre jaune. Après l'avoir lavée plusieurs fois à l'éther anhydre, on la chauffe doucement pour chasser l'éther adhérent, puis on la dissout dans une petite quantité d'eau.

Au bout de douze heures, il se sépare de cette solution des cristaux d'acide gallique demeurés sans altération. Si l'on sature la liqueur jaune rougeâtre qui surnage, avec du sel marin pulvérisé, le tout se prend en masse. L'addition d'une plus grande quantité de sel marin détermine l'agglutination de la matière qui s'est déposée en une masse résineuse, dont on peut séparer la plus grande partie de la solution saline. On la lave à plusieurs reprises avec une solution de sel, on la dessèche dans le vide, on la dissout dans une petite quantité d'alcool absolu, on ajoute à la solution alcoolique plusieurs fois son volume d'éther, on distille l'éther et l'on dessèche le résidu dans le vide. Sec, celui-ci se présente sous forme d'un vernis un peu coloré, mais qu'on peut obtenir incolore.

Le produit ainsi obtenu possède toutes les propriétés de l'acide tannique : même solubilité, même saveur, mêmes réactions chimiques. C'est de l'acide tannique parfaitement exempt de glucose. Par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, on l'a converti *en totalité* en acide gallique, et celui-ci a été transformé de nouveau en acide tannique.

Dans divers échantillons du produit obtenu, on a trouvé

| | |
|---|---|
| Carbone........ | 51,7 à 52,3 |
| Hydrogène...... | 3,8 à 4,1 |

Les faits qui viennent d'être exposés justifient l'hypothèse suivante sur la constitution de l'acide tannique :

*L'acide tannique est un anhydride alcoolique de l'acide gallique, c'est-à-dire très-probablement de l'acide digal-*

*lique.* — L'acide gallique étant envisagé comme un dérivé phénylique de la forme

$$C^6H^2 \begin{cases} CO.OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Acide gallique.

2 molécules de cet acide se soudent par la perte de 1 molécule d'eau formée aux dépens des oxhydryles alcooliques, et il en résulte de l'acide digallique, c'est-à-dire de l'acide tannique

$$\begin{matrix} C^6H^2 \begin{cases} CO.OH \\ OH \\ OH \\ O \end{cases} \\ C^6H^2 \begin{cases} OH \\ OH \\ CO.OH \end{cases} \end{matrix}$$

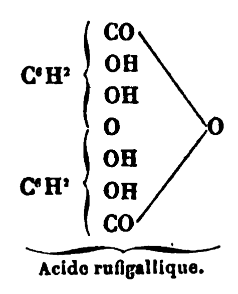
Acide tannique.

La combinaison que renferment les végétaux d'où l'on extrait l'acide tannique est très-probablement une glucoside très-altérable d'un acide polygallique, et possède peut-être la composition indiquée par Strecker. D'après cela, l'acide tannique le moins purifié serait le plus pur, c'est-à-dire se rapprocherait le plus de la composition du principe immédiat élaboré par les végétaux. La formule proposée par Strecker permet d'interpréter le dédoublement de l'acide tannique en glucose, acide ellagique et acide digallique (tannique). Jusqu'ici, l'auteur n'a pas obtenu de l'acide ellagique en traitant l'acide gallique par l'oxychlorure de phosphore. D'un autre côté, l'acide digallique ne donne pas d'acide ellagique en se transformant en acide gallique. Mais lorsqu'on traite l'acide tannique par l'oxychlorure de

phosphore, à une température de 130 à 140 degrés, il se forme une petite quantité d'acide ellagique. Ce dernier acide paraît donc être le premier anhydride alcoolique de l'acide digallique, ou un acide polygallique encore plus condensé.

En terminant, l'auteur rappelle que M. J. Löwe a signalé, il y a deux ans, une substance possédant les propriétés de l'acide tannique, parmi les produits de décomposition du gallate d'argent, et que le même chimiste a vu se former de l'acide ellagique en traitant l'acide gallique par l'acide arsénique. Ces réactions ont été stériles pour la connaissance de la constitution de l'acide tannique : M. Löwe leur avait attribué le caractère de véritables oxydations.

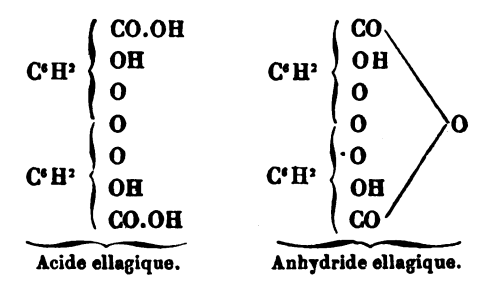
L'auteur a complété ces résultats dans une Communication récemment adressée à la Société Chimique de Paris. Il annonce que la transformation de l'acide gallique en acide digallique ou tannique réussit mieux avec l'acide arsénique qu'avec l'oxychlorure de phosphore. Il décrit un acide *tannique tétracétylé* $C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{9}$, dans lequel les 4 atomes d'hydrogène alcoolique de l'acide digallique sont remplacés par de l'acétyle. Il annonce que ce corps tétracétylé, ainsi que l'acide digallique lui-même, sont facilement transformés en acide *rufigallique* par l'action de l'acide sulfurique à 100 degrés, ou même de 70 à 80 degrés. D'après cela, l'acide rufigallique n'est autre chose que l'anhydride formé par l'élimination d'une molécule d'eau aux dépens des deux carboxyles CO.OH. En conséquence, M. Schiff attribue à cet acide la formule suivante :




Acide rufigallique.

Les 4 atomes d'hydrogène hydroxylique (OH) de cet acide peuvent être remplacés par de l'acétyle. L'auteur a obtenu un acide rufigallique tétracétylé $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{8}$.

Enfin, il envisage l'acide ellagique desséché à 110 degrés $C^{14}H^{8}O^{9}$ comme le véritable hydrate de l'acide ellagique dont l'anhydride serait $C^{14}H^{6}O^{8}$ :



Acide ellagique. Anhydride ellagique.

## SUR UNE NOUVELLE CLASSE D'ALCOOLS;

PAR M. GRAEBE (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Parmi les produits d'oxydation des carbures d'hydrogène, on n'en connaît jusqu'ici aucun qui soit à la fois alcool et aldéhyde ou acétone, c'est-à-dire qui renferme à la fois le groupe carbonyle CO de l'aldéhyde $H\text{-}CO\text{-}CH^{3}$ ou de l'acétone $CH^{3}\text{-}CO\text{-}CH^{3}$, en même temps que le groupe $CH^{2}.OH$ de l'alcool $CH^{3}\text{-}CH^{2}.OH$ ou, en général, de tous les alcools. En d'autres termes, on ne connaît aucun corps renfermant le groupe d'atomes $CO\text{-}CH^{2}.OH$. Et pourtant de tels corps présenteraient un grand intérêt théorique. En premier lieu, il serait important de s'assurer s'ils se rappro-

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 147.

chent davantage des alcools ou des acides; puis leur étude pourrait jeter quelque lumière sur la constitution des matières sucrées. On sait, en effet, par les recherches de M. Schützenberger, que le glucose renferme probablement un groupe carbonyle et que le sucre ordinaire en renferme deux.

D'après l'état actuel de nos connaissances sur l'aldéhyde, l'acétone et leurs produits de substitution, il paraît peu probable que l'on puisse réussir à les convertir en alcools de ce genre. L'auteur a préféré, en conséquence, prendre pour point de départ de ses recherches l'acétyle-benzine (acétophénone) $C^6H^5-CO-CH^3$, combinaison décrite par M. Friedel, sous le nom de méthylbenzoyle ([1]). Il a réussi à obtenir avec ce corps l'alcool correspondant $C^6H^5-CO-CH^2.OH$.

En dirigeant un courant de chlore, à la température de l'ébullition, dans l'acétylbenzine, et en soumettant le produit chloré à la distillation, on obtient le chlorure $C^6H^5.CO.CH^2Cl$ que l'auteur nomme *chlorométhylbenzol* ([2]). C'est un corps solide, incolore, fusible à 41 degrés, bouillant à 246 degrés. Il est insoluble dans l'eau, se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther, et se dépose en tables de sa solution dans l'alcool faible. Il possède une odeur piquante, qui irrite vivement les yeux. Exposé à la lumière, il se colore rapidement en vert. Traité par les agents oxydants, il se convertit facilement en acide benzoïque; on en conclut que le chlore est entré dans le groupe méthylique et non dans le groupe phényle.

En ce qui concerne la facilité avec laquelle il échange son chlore contre d'autres éléments, le nouveau chlorure se rapproche plutôt du chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$

---

([1]) *Voir* la note de la page 133.

([2]) Cette expression nous paraît peu propre : le corps décrit est la chloroacétylbenzine ou la chloroacétylphénone ou le chlorométhylbenzoyle. On peut choisir entre ces noms. A. W.

que de l'acide monochlorobenzoïque. Il n'est pas altéré par l'eau bouillante. Mais lorsqu'on chauffe les deux corps dans des tubes scellés, à une température plus élevée, il se forme de l'acide chlorhydrique et un corps bouillant à une température très-élevée. Lorsqu'on fait bouillir le nouveau chlorure avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, on obtient l'éther acétique qui sera décrit plus loin. Lorsqu'on le chauffe avec une solution de carbonate de soude, ou avec de l'hydrate d'oxyde de plomb délayé dans l'eau, il se forme, entre autres produits, l'alcool acétylbenzique.

*Acétate de l'alcool acétylbenzique* $C^6H^5$-CO-$CH^2$(O.$C^2H^3$O). — Ce corps, qu'on obtient par le procédé indiqué plus haut, fond à 44 degrés et bout à 270 degrés. Par le refroidissement, ou en se déposant d'une solution dans l'alcool étendu, il forme de grandes tables rhomboïdales; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Parfaitement pur, il possède une odeur aromatique agréable et qui n'irrite nullement les yeux. Il ne se colore pas à la lumière.

*Alcool acétylbenzique* $C^6H^5$-CO-$CH^2$(OH). — Ce corps a été obtenu directement par l'action du carbonate de soude ou de l'hydrate d'oxyde de plomb. On l'obtient aussi lorsqu'on saponifie l'acétate par l'action de la potasse alcoolique. Mais, dans les deux cas, il se forme tant de produits accessoires que l'alcool lui-même n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté. C'est un corps doué d'une odeur agréable, et qui ne se dissout pas dans les solutions alcalines.

## SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACÉTOPHÉNONE;

PAR MM. A. EMMERLING ET C. ENGLER (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Le sujet traité dans cette Note se rattache à celui qui fait l'objet du Mémoire précédent. Les auteurs croient devoir la publier pour conserver la priorité de leurs recherches.

### Alcool éthylbenzique secondaire $C^6H^5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}.CH^3$.

Ce corps prend naissance par l'action de l'hydrogène sur l'acétophénone

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2 = C^6H^5\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}\text{-}CH^3.$$

Pour lepréparer, on fait réagir de l'amalgame de sodium sur une solution d'acétophénone (2) dans l'alcool faible. Il se dépose d'une telle solution sous l'aspect de cristaux prismatiques bien formés, souvent longs de 3 centimètres. Ces cristaux sont très-solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans l'eau. Leur point de fusion est situé à environ 120 degrés. Chauffé au-dessus de 200 degrés, le nouvel alcool distille en grande partie; une petite quantité est décomposée avec élimination d'eau. En même temps, il distille un liquide oléagineux, qui est peut-être du styrol et qui retient en dissolution l'alcool qui a passé avec lui.

Lorsqu'on traite l'alcool acétylbenzique par le perchlorure de phosphore, on le convertit en un chlorure $C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CH^3$. C'est un liquide oléagineux incolore, d'une odeur aromatique agréable, soluble dans l'alcool et

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 147.
(2) *Voir* la note de la page 133.

dans l'éther, insoluble dans l'eau. L'eau ne le décompose pas à la température ordinaire. La potasse alcoolique l'attaque.

### Synthèse du styrol.

Lorsqu'on chauffe l'alcool éthylbenzique secondaire avec du chlorure de zinc, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, il perd de l'eau. Le résidu étant distillé, il passe un liquide renfermant beaucoup de benzine. Par des distillations fractionnées, on parvient à séparer de ce liquide une petite quantité d'un carbure d'hydrogène qui bout entre 144 et 150 degrés, et qui se confond, par ses propriétés et par sa composition, avec le styrol du styrax. Ce corps se forme évidemment d'après l'équation suivante, qui permet de se rendre compte de sa constitution :

$$\underbrace{C^6H^5-CH.OH-CH^3}_{\text{Alcool éthylbenzique secondaire}} - H^2O = \underbrace{C^6H^5-CH=CH^2}_{\text{Styrol.}}$$

Au reste, la synthèse du styrol, par l'action de la chaleur rouge sur un mélange de benzine et de gaz oléfiant (Berthelot), conduit à la même formule, car il est naturel de penser que l'hydrogène, qui devient libre dans cette synthèse pyrogénée, provient à la fois de la benzine et de l'éthylène. Le styrol paraît se former aussi, et en quantité plus grande que dans l'expérience précédente, par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'éthylbenzine.

### Acétophénones bromées.

Par l'action du brome sur l'acétophénone, à la température ordinaire, il se forme deux produits de substitution, isomériques, que l'on peut séparer à l'aide de l'alcool faible. L'un d'eux y est très-soluble ; l'autre ne s'y dissout pas.

*Acétobromophénone* $C^6H^4Br-CO-CH^3$. — Ce corps

peut être extrait, à l'aide de l'alcool faible, du produit de la réaction du brome sur l'acétophénone. Par évaporation lente, il se dépose de cette solution en cristaux lamelleux incolores. Il est doué d'une odeur piquante et irrite fortement les yeux. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau, qui ne l'attaque pas, même à la température de l'ébullition. Il fond à 15 degrés. Par l'oxydation avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il donne de l'acide bromobenzoïque, ce qui prouve que le brome y est contenu dans le radical phényle.

*La bromacétophénone* $C^6H^5-CO\cdot CH^2Br$ correspond au chlorure acétylbenzique de M. Graebe (p. 187). Il reste, après le traitement du mélange bromé par l'alcool faible, sous forme d'une masse sirupeuse qui ne se solidifie qu'au bout d'un certain temps. Lorsqu'on l'oxyde par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, il se forme de l'acide benzoïque, du brome est mis en liberté, mais on a obtenu aussi une petite quantité d'acide bromobenzoïque, ce qui prouve que le corps n'était pas entièrement pur.

On a essayé de préparer ce corps en faisant réagir les vapeurs de brome sur l'acétophénone bouillante; l'expérience n'a pas donné de bons résultats. La réaction est trop violente, et il se sépare une quantité notable d'eau.

[redacted]



# LA PYROCATÉCHINE (OXYPHÉNOL) COMME PRODUIT DE DÉCOMPOSITION DES HYDRATES DE CHARBON, PARTICULIÈREMENT DE LA CELLULOSE;

PAR M. F. HOPPE-SEYLER (¹).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Chauffé à 210 degrés au bain d'huile, dans un courant de gaz carbonique, le papier n'abandonne que de l'eau et des traces d'acide acétique, mais pas une trace de pyrocatéchine. Les choses se passent autrement en présence de l'eau. Lorsqu'on chauffe du papier de Suède pendant quatre à six heures à 200 degrés dans des tubes scellés, avec de l'eau, celle-ci prend une teinte jaune et se remplit de paillettes d'un éclat métallique et de pellicules brunes. En ouvrant les tubes, on constate un dégagement de gaz carbonique. Soumise à la distillation, la liqueur fournit de l'acide formique, et le résidu, évaporé au-dessus de l'acide sulfurique, donne un sirop dans lequel il est facile de constater la présence de la pyrocatéchine. Dissous dans l'eau, ce résidu donne, avec l'acétate de plomb, un abondant précipité, lequel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit de la pyrocatéchine. Une portion reste dans la liqueur précipitée par l'acétate de plomb, et peut en être extraite par l'éther après la précipitation de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. La nature des cristaux de pyrocatéchine obtenus a été établie par les réactions si caractéristiques de cette substance avec la soude, les sels ferreux, l'acétate de plomb, le nitrate d'argent, etc.

L'amidon, le sucre de canne, le sucre de lait, chauffés

---

(¹) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 15, n° 7; 1871.

[redacted]



avec de l'eau à 280 degrés, ont donné lieu à une production abondante de gaz carbonique, à un dépôt assez abondant d'une masse solide noire et à la formation d'une petite quantité de pyrocatéchine. C'est avec le sucre de lait qu'on en a obtenu le moins.

## FORMATION DE L'ACIDE LACTIQUE AVEC LE SUCRE, SANS FERMENTATION;

PAR M. F. HOPPE-SEYLER ([1]).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

L'auteur, ayant constaté la présence de l'acide formique et de la pyrocatéchine parmi les produits de décomposition de la cellulose et de quelques sucres par l'action de l'eau à 200 degrés, a voulu s'assurer si les mêmes produits prendraient naissance par l'action des alcalis sur la glucose, la lactose et le sucre ordinaire. La pyrocatéchine paraît se former en effet dans ces réactions, mais il est difficile de la séparer d'autres corps qui se produisent en même temps. On a pu constater un fait intéressant : la formation de l'acide lactique dans ces circonstances.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange de 500 grammes de glucose, de $\frac{1}{2}$ litre de soude caustique d'une densité de 1,34 et d'un égal volume d'eau, on observe une réaction violente à 96 degrés. La température s'élève au delà de 116 degrés; la liqueur entre en ébullition sans dégagement de gaz et prend une odeur qui n'est point désagréable. Neutralisée par l'acide chlorhydrique après le refroidissement et agitée avec de l'éther, elle cède à celui-ci

([1]) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 346, n° 6; 1872.

[redacted]



de l'acide lactique, de la pyrocatéchine et des produits de décomposition poisseux. En agitant la solution éthérée avec de l'eau et du carbonate de baryte, on lui enlève l'acide lactique. Le lactate barytique ayant été converti en lactate de zinc, celui-ci a été purifié et soumis à l'analyse. Il présentait la composition et la proportion d'eau de cristallisation, 18 pour 100, du lactate de zinc ordinaire produit par la fermentation. La solubilité du sel de zinc et du sel de calcium est précisément celle qui est indiquée pour les lactates correspondants.

La proportion d'acide lactique qui prend naissance dans ces conditions s'élève de 10 à 20 pour 100 du poids de la glucose employée.

## SUR LA GALLÉINE ET SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE MATIÈRES COLORANTES;

PAR M. A. BAEYER [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

---

*Galléine.* — Lorsqu'on fond l'acide pyrogallique avec de l'acide phtalique, ou mieux avec de l'anhydride phtalique, la masse fondue, d'abord incolore, se colore en rouge et devient bientôt entièrement opaque. Il convient, si l'on opère en grand, de chauffer, pendant quelques heures, de 190 à 200 degrés, une partie d'anhydride phtalique avec deux parties d'acide pyrogallique, jusqu'à ce que la masse s'épaississe. Après le refroidissement, on dissout le tout dans l'alcool et l'on ajoute de l'eau. Il se forme un précipité qui est de la galléine presque pure et qu'on fait cristalliser de sa solution dans l'alcool étendu. Cette transfor-

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 457 et 555, nos 8 et 10; 1871.

mation de l'acide pyrogallique rappelle, au moins pour les circonstances extérieures, la réaction qui donne naissance au rouge d'aniline.

La galléine est brun rouge à la lumière réfléchie, bleue à la lumière transmise. Par l'évaporation de ses solutions, elle se sépare avec des reflets d'un vert jaunâtre. Lorsqu'on la chauffe, elle se charbonne. Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout difficilement dans l'eau bouillante avec une couleur rouge. Elle est peu soluble dans l'éther qu'elle ne colore pas. La potasse la dissout en donnant une magnifique liqueur bleue, dont la teinte change avec le temps.

L'ammoniaque donne une solution violette. La galléine teint à la manière du bois rouge les étoffes mordancées à l'alumine ou au fer; sa teinte est plus bleue que celle qu'on obtient avec le bois rouge, mais elle lui ressemble beaucoup pour sa richesse et sa stabilité.

Ses propriétés rappellent beaucoup celles de l'hématéine. Toutes deux se charbonnent sans donner de sublimé. De même que l'hématéine est convertie par les agents réducteurs en hématoxyline, qui se transforme de nouveau en hématéine par les agents d'oxydation, de même, la galléine se convertit par les agents réducteurs, au milieu d'une liqueur acide, en un beau corps cristallin, la galléine incolore, laquelle se transforme de nouveau en galléine au contact de l'ammoniaque.

L'auteur a obtenu plus tard la galléine purifiée par cristallisation, soit sous forme d'une poudre brun rouge, soit en petits cristaux avec des reflets métalliques verts. Il avait d'abord attribué à ce corps la formule $C^{18}H^{14}O^{7}$, et l'avait considéré comme un produit de déshydratation :

$$\underbrace{3C^{6}H^{6}O^{3}}_{\text{Acide pyrogallique}} - 2H^{2}O = \underbrace{C^{18}H^{14}O^{7}}_{\text{Galléine}}.$$

[redacted]



Il avait pensé que l'anhydride phtalique n'agit, dans cette circonstance, que comme déshydratant. Depuis ([1]), il a reconnu que la formule $C^{18}H^{14}O^{7}$ est inexacte. Le produit analysé retenait de l'alcool en combinaison. La galléine est une combinaison d'acide pyrogallique et d'acide phtalique : c'est la *phtaléine pyrogallique*, représentée par la formule $C^{20}H^{12}O^{7}$, et formée, avec élimination d'eau, en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{8}H^{4}O^{3}}_{\text{Anhydride phtalique.}} + \underbrace{2C^{6}H^{6}O^{3}}_{\text{Acide pyrogallique.}} = \underbrace{C^{20}H^{12}O^{7}}_{\text{Galléine.}} + 2H^{2}O.$$

*Galline.* — Lorsqu'on fait bouillir la galléine avec beaucoup d'eau, en ajoutant du zinc et de l'acide sulfurique étendu, la couleur de la liqueur passe du rouge foncé à l'orangé. Après filtration, la solution limpide laisse déposer des gouttes oléagineuses qui se concrètent en une masse cristalline : au bout de quelques jours, il s'est formé une quantité notable de gros cristaux brun rouge qui sont de la *galline* encore mélangée d'un peu de galléine. Ces cristaux se dissolvent aisément dans l'éther anhydre; mais, au bout de quelques minutes, la solution foncée laisse déposer des cristaux incolores qui ne se dissolvent que difficilement dans l'éther, et qui deviennent porcelaine à l'air et finissent par se résoudre en une poussière rougeâtre. Un meilleur moyen de purification de ces cristaux consiste à les dissoudre à chaud dans une solution d'acide pyrogallique. Ils s'en déposent, par le refroidissement, sous forme de beaux rhomboèdres ou de prismes brillants. La composition de

---

([1]) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschafft*, t. IV, p. 650. Nous donnerons dans le prochain numéro de ces *Annales* un extrait de ce nouveau mémoire de M. Baeyer, où l'auteur étend à tous les phénols la réaction d'abord constatée avec l'acide pyrogallique.

A. W.

[redacted]



la galline est exprimée par la formule $C^{20}H^{16}O^7$ (¹). Solide ou en solution aqueuse, ce corps se colore comme l'hématoxyline, avec laquelle il possède d'ailleurs la plus grande analogie. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, d'où il se sépare par un refroidissement rapide, sous forme de gouttes oléagineuses qui se concrètent en cristaux, et, par un refroidissement lent, en gros cristaux. L'altération particulière que subissent les cristaux, en devenant opaques et en se délitant à l'air, rappelle une propriété analogue de l'hématoxyline. La galline teint les étoffes mordancées, comme la galléine.

*Céruléine et céruline.* — Lorsqu'on chauffe la galléine avec vingt fois son poids d'acide sulfurique concentré, la couleur rouge brun de la solution se change en une couleur brun verdâtre. La réaction est terminée lorsqu'un échantillon de la liqueur, jeté dans l'eau, laisse déposer des flocons foncés sans colorer la liqueur. On verse alors le tout dans une grande quantité d'eau, on lave à l'eau chaude le précipité volumineux, presque noir : c'est la céruléine. Desséchée au bain-marie, elle représente une masse cassante bleu noirâtre, qui prend, par la compression, un éclat métallique. Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{10}O^7$ :

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^7}_{\text{Galléine.}} - H^2 = \underbrace{C^{20}H^{10}O^7}_{\text{Céruléine.}}.$$

Par l'action de la chaleur, la céruléine se charbonne en formant une petite quantité d'un sublimé incolore. Chauffée avec de la poudre de zinc, elle donne une petite quantité d'un hydrocarbure jaune, solide, analogue au chrysène. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et s'en dépose par le refroidissement sous forme de mamelons durs.

(¹) Cette formule et celle de la céruléine sont empruntées à la dernière Note de M. Baeyer. (*Berichte*, t. IV, p. 658.)

Elle est très-peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; elle se dissout dans l'acide acétique avec une couleur d'un brun olive sale, et facilement dans l'aniline, avec une magnifique teinte bleu indigo, qui se maintient, lorsqu'on ajoute une petite quantité d'alcool ou d'acide acétique. Une telle solution, faiblement acidulée par l'acide acétique, colore la laine en bleu indigo. Dans les alcalis, la céruléine se dissout avec une couleur verte, qui ne s'altère pas à l'air. Avec les terres, elle donne des laques vertes. Les solutions alcalines de céruléine teignent en vert une étoffe mordancée à l'alumine, en brun une étoffe mordancée au fer. Ces couleurs peuvent rivaliser, par leur stabilité, avec celles de la garance.

Par l'action des agents réducteurs, la céruléine est convertie en *céruline*, qui se dissout avec une couleur jaune dans l'éther, et montre, dans cette solution, une belle fluorescence verte.

Le moyen le plus facile de réduire la céruléine consiste à la chauffer avec de la poudre de zinc et de l'ammoniaque. La liqueur, d'abord verte, passe à l'orangé; mais, exposée à l'air, elle s'oxyde de nouveau, en prenant une teinte verte à la surface.

Les Chinois possèdent une matière colorante verte, d'origine végétale, le Lo-Kao, qui se rapproche beaucoup de la céruléine.

*Fluorescéine et fluorescine.* — La fluorescéine a été obtenue par l'action de l'acide pyrogallique sur la résorcine. Elle se dissout dans l'ammoniaque, en formant une liqueur rouge qui montre une magnifique fluorescence verte. L'ammoniaque et la poudre de zinc convertissent la fluorescéine en fluorescine. L'auteur revient sur ces corps dans un travail dont nous rendrons compte prochainement.

---

[redacted]



# REVUE

DES

# TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,

Maître de conférences à l'École Normale.

---

## IV. — ACOUSTIQUE.

### 37. Attraction et répulsion dues aux vibrations; par le Dr Jules Guyot.

Les corps vibrants attirent les corps légers : tel est le curieux phénomène qui, après être resté oublié pendant près de quarante années, commence à fixer de nouveau l'attention des expérimentateurs.

C'est en 1834 que le Dr Jules Guyot a communiqué ce fait à l'Académie des Sciences [1]. Il publia l'année suivante le résultat de ses recherches dans un Mémoire intitulé : *Des mouvements de l'air et des pressions de l'air en mouvement* [2]. C'est en vain que, plus tard, il a cherché à rappeler l'attention sur ce sujet [3]; ses expériences furent d'abord condamnées à l'oubli. Aujourd'hui, qu'elles sont reprises en Angleterre et en Allemagne, il n'est pas sans intérêt de rappeler dans quel état l'inventeur avait laissé la question.

Le pendule d'épreuve était formé par un petit carré de papier de soie ou de papier végétal, de 5 à 6 lignes de côté,

---

[1] Séance du 17 mars 1834. — *L'Institut*, n° 45. — *Annales de Poggendorff*, t. XXXI, p. 640; 1835.

[2] Brochure de 115 pages avec 73 figures. — Paris, Germer-Baillière; 1836.

[3] Coup d'œil synthétique sur les formes et les forces de la matière. — *Presse scientifique*, t. III, p. 130; 1861.

[redacted]



suspendu à un fil sans torsion, tel qu'un cheveu, ou mieux encore un crin. On le plaçait à une petite distance d'un corps vibrant quelconque, tel qu'un vase, un diapason, une verge ou une corde.

Les vases en vibration attirent le pendule aux ventres, à la distance de 4 ou 5 lignes (1 centimètre); ils ne l'attirent pas aux nœuds. Si le vase est rempli d'eau, l'attraction se manifeste également aux ventres dans l'intérieur du liquide; le petit papier est alors remplacé par une pièce de monnaie. Dans ces deux cas, comme dans tous les suivants, le corps attiré se porte sur le corps vibrant et y reste adhérent tant que dure le mouvement vibratoire.

« Si l'on pince une corde de violon de manière à lui faire rendre un son, le pendule sera attiré par elle dans le sens perpendiculaire à l'amplitude des oscillations et repoussé dans le sens des oscillations. » Si la corde est mise en mouvement par un archet, les phénomènes sont plus compliqués.

Une verge fixée dans un étau et mise en vibration en appuyant sur son extrémité libre, attire le pendule quand le plan du papier est parallèle au plan des vibrations, et le repousse quand il lui est perpendiculaire. On suppose ici le papier parallèle aux faces de la verge; si l'on suspend le pendule perpendiculairement au-dessus de la lame vibrante, il ne reste vertical qu'au-dessus d'un certain point de cette lame; à droite et à gauche il s'incline en sens contraire.

Un diapason vibrant attire le pendule par toutes ses faces. Il peut même soulever un petit carré de papier de soie, pourvu que ce papier soit posé sur une toile métallique qui permette à l'air d'agir du côté opposé au diapason.

Dans toutes ces expériences, l'attraction s'est montrée d'autant plus intense que la surface attirée était plus grande. Elle augmentait encore lorsque la surface vibrante

[redacted]



était agrandie par l'accolement d'une carte. Ainsi l'attraction d'un vase de $0^m,126$ sur un petit carré de papier suspendu à son intérieur se manifeste à

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 lignes | $=22^{mm}$, | sur un pendule de | 9 lignes | $=20^{mm}$ | |
| 8 » | $=18$ | » | 6 » | $=13$ | |
| 6 » | $=13$ | » | 3 » | $=7$ | |

De même encore, en fixant de petits carrés de carte à la face externe d'un diapason, il attire le petit pendule en papier de soie de 6 lignes de côté à

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 lignes | $=9^{mm}$, | si la carte a | 3 lignes | $=7^{mm}$ | de côté |
| 9 » | $=20$ | » | 6 » | $=13$ | » |
| 15 » | $=34$ | » | 9 » | $=20$ | » |

Tels sont les principaux faits signalés dans le Mémoire original du docteur Guyot. L'explication qu'il en donne est loin d'être satisfaisante. Suivant lui, le mouvement vibratoire produirait un vide partiel autour du corps vibrant, une diminution de pression dans le milieu qui l'entoure, et la feuille de papier placée dans son voisinage se porterait sur lui en vertu de l'excès de la pression extérieure. Ce serait un phénomène du même ordre que l'attraction singulière produite par les courants d'air contre les disques qu'ils viennent frapper, et qui a été observée depuis longtemps par M. Griffith. Quand un courant d'air rencontre normalement un disque placé à une certaine distance de l'orifice par lequel s'échappe le gaz, le disque est repoussé s'il est assez éloigné; il est au contraire fortement attiré si la distance est petite. Le gaz, en s'épanouissant contre le disque, a une pression qui diminue du centre à la circonférence, ainsi que l'a constaté Clément Desormes, et la résultante de toutes ces pressions peut être inférieure à la pression extérieure [1]. M. Guyot a retrouvé ces phéno-

[1] *Voir* la *Physique* de Daguin, t. I, p. 346.

[redacted]



mènes d'adhésion dans ses expériences sur les gaz en mouvement ; mais, pour qu'ils puissent être assimilés à ceux que présentent les corps vibrants, il faudrait qu'on pût assimiler les ondes sonores à un courant gazeux, et il faudrait aussi qu'on n'observât jamais de répulsion. Il est vrai que, dans sa dernière Note, M. Guyot ne parle plus de la répulsion, et l'on verra que les expériences récentes ne la signalent plus dans les circonstances où il l'avait d'abord observée.

Empruntons encore au Mémoire de M. Guyot une dernière expérience, quoiqu'elle soit en apparence étrangère à notre sujet.

Si l'on dispose au-dessus et près d'un disque de carton horizontal une aiguille fine soutenue par une chape de papier suspendue à un fil, et terminée par deux petits disques de papier horizontaux, ce petit système sera emporté dans un mouvement de rotation d'abord lent, puis très-rapide, si l'on fait tourner le disque. Un pendule vertical est repoussé du centre vers la circonférence, et plus vivement lorsqu'il a dépassé l'extrémité du rayon : vers l'extrémité même du rayon, il semble légèrement attiré vers le centre avec une grande vitesse. Si l'aiguille, au lieu de coïncider avec un diamètre du disque, est placée en dehors, de manière qu'une seule de ses extrémités soit soumise à l'action directe du disque tournant, on voit cette extrémité attirée s'abaisser jusqu'au contact.

### 38. Sur l'attraction due aux vibrations; par M. F. Guthrie.

M. le professeur Guthrie, sans connaître les travaux du D^r Guyot, s'est occupé du même sujet, et a présenté le résultat de ses recherches à la Société royale de Londres, au mois de novembre 1869 (¹). Son Mémoire a été publié

(¹) *Archives de Genève*, t. XXXVII, p. 258.

[redacted]



dans le *Philosophical Magazine* du mois de novembre 1870 (¹).

Ses expériences ont été faites le plus souvent sur un diapason de 256 vibrations ($ut_3$); quand il était en vibration, il attirait par toutes ses faces un disque de carton suspendu à un fil.

Le rapprochement du disque ne peut pas être attribué à des courants d'air, car, si l'on prend un tube horizontal rempli de fumée, ouvert à l'une de ses extrémités et terminé à l'autre par un tube capillaire, la fumée reste immobile quand on approche de l'extrémité ouverte l'une quelconque des faces du diapason vibrant, ou même quand on introduit l'une de ses branches dans le tube.

Le mouvement du disque ne peut pas davantage être attribué aux tourbillons formés dans l'air autour des corps vibrants, et que Faraday a étudiés autrefois. Car, si l'on approche le diapason d'une lame de verre saupoudrée de carbonate de magnésie, les mouvements de cette poudre rendent bien les tourbillons visibles; mais on constate en même temps qu'ils ne se produisent qu'à une distance plus petite que 6 millimètres, tandis que l'attraction du disque de carton peut être observée à une distance beaucoup plus grande.

Si, en effet, l'on attache à l'extrémité d'un levier de 50 centimètres, suspendu en son milieu par un fil de soie, une carte de 8 centimètres de côté, cette carte sera attirée par toutes les faces du diapason vibrant à une distance de 5 centimètres. La réciproque est vraie; le diapason, attaché à un levier, est attiré par la carte; il est de même attiré par un second diapason vibrant.

Se fait-il réellement un vide autour du corps vibrant, comme l'avait avancé le Dr Guyot? Pour le savoir, M. Guthrie a fixé autour de l'une des branches de son diapason un

(¹) *Philos. Magaz.*, t. XL, p. 345-353.

[redacted]



tube de verre, terminé à sa partie supérieure par un tube capillaire recourbé et plongeant dans l'eau. La fermeture étant hermétique, il a fait dans le tube un vide partiel, qui a soulevé une colonne liquide dans le tube capillaire, puis il a mis en vibration le diapason. Aussitôt il a vu l'eau s'abaisser vivement dans le tube manométrique, pour remonter à sa hauteur primitive dès que les vibrations cessaient. Au lieu d'un vide, c'est donc plutôt une augmentation de pression que l'on observerait : ce n'est probablement ni l'un ni l'autre, mais un effet de la viscosité de l'air qui l'empêche de suivre les mouvements du diapason, et qui le force à se déplacer, comme si le corps vibrant avait augmenté de volume.

Toutes ces expériences ont conduit M. Guthrie à une explication qui ressemble beaucoup à celle du Dr Guyot et qui ne me paraît pas mieux établie. Les ondes sonores se dispersent au contact des corps et il en résulte un excès de pression extérieure qui les pousse vers les corps vibrants. Le Dr Guyot va plus loin : c'est à la dispersion des ondes éthérées au contact des corps qu'il attribue l'attraction universelle.

### 39. Sur l'attraction et la répulsion dues aux vibrations; par M. H. Schellbach [1].

Les expériences de M. Schellbach sont indépendantes de celles de M. Guthrie; elles ont été faites presque en même temps. Elles mettent en évidence un fait nouveau, la répulsion exercée par les corps vibrants sur les corps plus légers que le milieu où ils sont plongés.

Ainsi un corps vibrant repousse les flammes.

Une lumière placée devant l'ouverture de la caisse ré-

---

[1] *Ann. de Pogg.*, t. CXXXIX, p. 670-672; avril 1870; — t. CXL, p. 325-329; juin 1870; — t. CXL, p. 495-496; juillet 1870.

[redacted]



sonnante d'un diapason est repoussée quand le diapason vibre, et, si le son est fort, elle s'éteint.

Un courant de fumée de sel ammoniac se divise en deux dans le même cas.

Si l'on fixe horizontalement un tube de verre d'une longueur égale à la longueur d'onde correspondant au ton du diapason, et qu'on fasse vibrer celui-ci devant l'une des extrémités du tube, on voit à l'autre extrémité les disques de carton attirés et les flammes repoussées.

Un diapason vibrant attire un ballon plein d'air et repousse un ballon plein d'hydrogène. Un ballon plein d'air, flottant dans l'acide carbonique, est également repoussé.

Ainsi les corps vibrants, diapasons, plaques, tuyaux, etc., attirent les corps plus lourds que le milieu sonore et repoussent les corps plus légers. Il est facile de s'assurer, en effet, qu'un diapason vibrant attire le papier et repousse les flammes.

Le Dr Guyot avait aussi observé une répulsion, mais dans des conditions différentes; soit qu'il n'ait pas été recherché, soit qu'il n'existe pas réellement, ce phénomène n'a pas été reproduit.

### 40. Sur le mouvement dû aux vibrations; par sir William Thomson (1).

M. Guthrie a publié, à la suite des notes de M. Guyot et de M. Schellbach, cinq lettres qui lui ont été adressées par M. Thomson, dans le courant de novembre 1870. Le savant physicien attribue l'attraction de la carte à l'inégalité des pressions qui s'exercent sur les deux faces. Pour être répétée, l'explication n'en est pas plus claire. Mais M. Thomson va plus loin, il annonce qu'il est en possession de la théorie de tous ces phénomènes, et qu'elle est une conséquence de sa *Théorie des tourbillons* (Vortex-

(1) *Philos. Magaz.*, t. XLI, p. 423-429.

[redacted]



Motion); malheureusement il n'indique pas l'endroit où ce Mémoire a été publié.

**41. Sur l'attraction causée par les vibrations de l'air; par M. Challis [1].**

On trouvera dans ce Mémoire une théorie purement mathématique des phénomènes précédents. L'air qui propage les ondes sonores aurait deux espèces de mouvements : l'un de vibration, et l'autre de translation analogue à un vent. C'est aux mathématiciens à voir si ces propositions sont déduites rigoureusement des équations de l'hydrodynamique.

**42. Influence des vibrations sonores sur le magnétisme; par M. E. Warburg [2]**

Matteucci [3] et Villari [4], ont étudié les changements produits dans le magnétisme d'un barreau aimanté par une traction ou par une compression longitudinale, et ils ont trouvé que ces changements étaient de signes contraires dans les deux cas.

Or, ces changements de signes contraires se produisent périodiquement autour de chaque nœud dans les vibrations longitudinales. Il doit donc en résulter des changements périodiques dans le magnétisme du barreau, et ces changements doivent pouvoir être mis en évidence par la production de courants induits : c'est précisément ce que M. Warburg a constaté.

Un fil de fer de $1^{m},89$, fixé en son milieu, rendait le son fondamental quand on frottait l'une de ses moitiés avec un morceau de drap; il faisait alors 1300 vibrations par seconde, et par conséquent le nœud qui était au milieu était

(1) *Philos. Magaz.*, t. XLI, p. 279-286.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXXXIX, p. 499-502.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVIII, p. 416.
(4) *Ann. de Pogg.*, t. CXXVI, p. 87.

[redacted]



comprimé et dilaté 1300 fois par seconde. Une longue spirale, qui couvrait la moitié du fil, l'aimantait par le courant de deux éléments Bunsen. Une spirale courte et à fil fin, placée près du nœud, communiquait avec un électrodynamomètre de Weber, qui est, ainsi que nous l'avons vu, le seul appareil propre à mesurer des courants alternativement de signes contraires. Dès qu'on fit vibrer le fil de fer, l'électrodynamomètre donna des déviations de 30 à 50 divisions; il restait immobile si la spirale induite était éloignée du nœud, ce qui prouve que ce n'est pas le mouvement, mais le changement de densité qui modifie le magnétisme.

Pour que l'effet soit sensible, il faut que le fil soit recuit à l'endroit du nœud. Le magnétisme rémanent donne encore un effet notable; la cessation brusque du courant ne produit qu'une déviation très-faible.

**43. Sur les sons des tubes chauffés et sur les vibrations de l'air dans les tuyaux de différentes formes; par M. C. Sondhaus (1).**

Un physicien français, M. Pinaud, a observé pour la première fois, en 1835, les sons qui se produisent pendant le refroidissement des boules de verre soufflées et munies de tubes étroits, tels que les tubes de thermomètres à alcool (2). Ces expériences furent répétées d'abord par C. Marx (3), puis par M. Sondhaus (4), qui détermina la loi de ce phénomène.

En appelant $n$ le nombre de vibrations complètes du son produit par un appareil dont la boule, de volume V, est soudée à un tube de longueur L et de section S, on a

$$n = C\sqrt{\frac{S}{VL}}, \qquad (1)$$

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 53-76 et 219-242.
(2) *L'Institut*, n° 131, p. 366, et *Ann. de Pogg.*, t. XLII, p. 610; 1837.
(3) *Erdmann's Journ. f. prakt. chemie*, t. XXII, p. 129; 1841.
(4) *Ann. de Pogg.*, t. LXXIX, p. 1; 1850.

[redacted]



C étant une constante égale à 52200 vibrations doubles, lorsque l'unité de longueur est le millimètre.

Cette formule n'est plus applicable aux cas limites du problème, c'est-à-dire lorsque V ou L sont nuls.

Dans son nouveau Mémoire, M. Sondhaus commence par vérifier expérimentalement sa formule, dans le cas où le réservoir de volume V a une forme quelconque. M. Bourget, notre habile mathématicien, l'a déduite de la théorie générale des tuyaux sonores; il faut donc la considérer comme représentant la vraie loi de ces phénomènes.

M. Sondhaus a été plus loin : il a étudié le cas de plusieurs tubes soudés au même réservoir.

Si deux tubes égaux sont soudés à une boule aux extrémités du même diamètre, il suppose qu'il se forme un plan nodal perpendiculaire à la ligne des tubes, et qui divise la boule en deux parties égales de volume $\frac{V}{2}$, de telle sorte qu'on doit avoir

$$n = C\sqrt{\frac{2S}{VL}}.$$

Cette formule est d'accord avec l'expérience, mais elle n'a plus aucune valeur théorique, parce que rien n'autorise à considérer le système complexe comme formé de deux systèmes simples vibrant isolément.

Il en est de même lorsque l'auteur considère plusieurs tubes communiquant avec un même réservoir et que, s'appuyant sur le même principe, il écrit pour ce système

$$\text{(II)} \qquad n = C\sqrt{\frac{\frac{S}{L} + \frac{S'}{L'} + \frac{S''}{L''} + \ldots}{V}}.$$

Cette formule, quoique vérifiée par ses expériences, doit être considérée comme purement empirique.

Dans un précédent Mémoire, M. Sondhaus avait étudié

les sons de la toupie d'Allemagne et des tuyaux qu'il appelle tuyaux cubiques, en désignant ainsi ceux dont aucune dimension n'est petite, par rapport aux autres [1]. Il avait trouvé que ces sons pouvaient être représentés par la formule

$$n = C\frac{\sqrt[4]{S}}{\sqrt{V}}. \tag{III}$$

Il prétend que cette formule est d'accord avec les résultats obtenus par M. Helmholtz, dans sa *Théorie mathématique des vibrations de l'air dans les tuyaux ouverts* [2]. Cet accord lui a donné l'espoir de réunir toutes les lois des tuyaux dans une formule unique, et il propose la suivante :

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{S}{(Vb + LS)(L + \sqrt{S})}}. \tag{IV}$$

L et S étant la longueur et la section d'un tuyau, V le volume du renflement qui le termine à la partie fermée, $a$ étant la vitesse du son à l'air libre, et $b$ une constante qui représente le changement que subit la vitesse du son dans les espaces fermés, par suite de la difficulté que les ondes sonores éprouvent à se développer, $n$ est le nombre de vibrations complètes.

Nous allons voir qu'en effet cette formule représente assez bien les sons rendus par les tuyaux de forme quelconque.

1° *Tuyaux sans renflement.* — Dans ces tuyaux $V = 0$, et la formule devient

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{1}{L(L + \sqrt{S})}}; \tag{1}$$

---

(1) *Ann. de Pogg.*, t. LXXXI, p. 235 et 347; 1850.

(2) *Journal de Crelle*, t. LVII, 1er cahier; 1854.

[redacted]



c'est l'équation des tuyaux fermés; on aurait celle des tuyaux ouverts, en remarquant qu'ils vibrent comme deux tuyaux fermés de longueur $\frac{L}{2}$, d'où

$$(1') \qquad n = \frac{a}{2}\sqrt{\frac{1}{L(L + 2\sqrt{S})}}.$$

2° *Tuyaux de Bernouilli.* — Ce sont des tuyaux dont la section est très-petite par rapport à la longueur; il faut donc négliger S, ce qui donne :

Tuyaux fermés

$$(2) \qquad n = \frac{a}{4L},$$

Tuyaux ouverts

$$(2') \qquad n = \frac{a}{2L}.$$

3° *Tuyaux cubiques fermés.* — Dans ce cas L = 0, et l'on a

$$(3) \qquad n = \frac{a}{4\sqrt{b}} \frac{\sqrt[4]{S}}{\sqrt{V}}.$$

4° *Tuyaux de Pinaud.* — Ce sont des tuyaux à renflement, dans lesquels la section et le volume du tube sont négligeables par rapport à L et V, ce qui donne

$$(4) \qquad n = \frac{a}{4\sqrt{b}}\sqrt{\frac{S}{VL}}.$$

5° *Tuyaux à renflement portant deux tubes.* — Si le renflement au lieu d'un seul tube en porte deux, l'auteur admet qu'il doit s'y former un nœud dans un plan tel que les deux tuyaux vibrent à l'unisson : le volume V le divise-

rait donc en deux, V′ et V — V′ donnant la même valeur à la formule générale ; d'où l'on conclut

$$(5) \quad n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{S'(L+\sqrt{S})+S(L'+\sqrt{S'})}{(Vb+LS+L'S')(L+\sqrt{S})(L'+\sqrt{S'})}}.$$

6° *Tuyaux de Sondhaus à deux tubes.* — Si, dans la formule précédente, on suppose les tubes grêles, il vient

$$(6) \quad n = \frac{a}{4\sqrt{b}}\sqrt{\frac{\frac{S}{L}+\frac{S'}{L'}}{V}}.$$

7° *Tuyaux cubiques ouverts.* — Il faut supposer dans la formule (5) L et L′ nuls, ce qui donne

$$(7) \quad n = \frac{a}{4\sqrt{b}}\sqrt{\frac{\sqrt{S}+\sqrt{S'}}{V}},$$

et si les deux ouvertures sont égales :

$$(7') \quad n = \frac{a}{4\sqrt{b}}\,\frac{\sqrt[4]{2S}}{\sqrt{V}}.$$

Reste à savoir maintenant si toutes ces formules sont d'accord avec l'observation. Voici comment M. Sondhaus les a vérifiées.

1° Il a comparé la formule (1) avec vingt-deux expériences de Wertheim sur des tuyaux cylindriques, dix-sept du même physicien sur des tuyaux rectangulaires [1], et neuf expériences de Zamminer sur des tuyaux cylindres [2], en tout quarante-huit tuyaux fermés.

Il a de même comparé la formule (1′) avec vingt expé-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI, p. 385; 1851.
[2] *Ann. de Pogg.*, t. XCVII, p. 188.

riences de Wertheim et neuf de Zamminer sur des tuyaux cylindriques, en tout vingt-neuf tuyaux ouverts.

Il trouve que l'accord est satisfaisant. Mais il faut remarquer que cet accord est non moins satisfaisant pour d'autres formules empiriques ; je puis en citer deux exemples.

A côté des tableaux de ses expériences, le Mémoire de Wertheim renferme les formules qui les représentent. Plus tard, notre habile constructeur d'orgues, M. Cavaillé-Coll, a fait connaître aussi d'autres formules qui lui servent à déterminer le son des tuyaux de grande section ([1]), et Wertheim a reconnu que ces formules donnaient les mêmes résultats que les siennes ([2]).

Il est bon de remettre sous les yeux du lecteur toutes ces formules. Soient donc L la longueur du tuyau, B sa largeur parallèle à la bouche, et H sa hauteur ou la dimension perpendiculaire à la bouche, S sa section ou D son diamètre lorsque le tuyau est cylindrique, C un coefficient constant, $a$ la vitesse du son dans l'air, et $n$ le nombre de vibrations complètes par seconde ; le tableau suivant contient les formules des trois auteurs pour les tuyaux ouverts ; il suffira de diviser par 2 pour avoir celle des tuyaux fermés.

*Tuyaux ouverts.*

| | Wertheim. | Cavaillé-Coll. | Sondhaus. |
|---|---|---|---|
| Rectangul. | $n=\frac{a}{2}\frac{1}{L+2C(B+H)}$ | $n=\frac{a}{2}\frac{1}{L+2H}$ | $n=\frac{a}{2}\sqrt{\frac{1}{L(L+2\ldots}}$ |
| Cylindriq.... | $n=\frac{a}{2}\frac{1}{L+4C\sqrt{S}}$ | $n=\frac{a}{2}\frac{1}{L+\frac{5}{3}D}$ | |

2° Les formules (2) et (2') n'ont pas besoin de vérification nouvelle, puisque ce sont celles de Bernouilli.

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 176 ; 1860.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 308.

3° La formule (3) a été vérifiée sur dix-huit expériences encore empruntées à Wertheim.

4° La formule (4) a été vérifiée par quinze expériences faites par l'auteur, sur des tuyaux qu'il appelle tuyaux en forme de bouteilles, et qui ne doivent pas être différents de nos *tuyaux à cheminée*.

Dans toutes ces vérifications, le coefficient $b$ s'est montré constant et égal à 2,3247.

5° La formule (5) a été vérifiée par une expérience directe.

6° Les formules (4) et (6) expriment les résultats des observations de M. Sondhaus.

7° Les formules (7) seules attendent encore une vérification.

---

### V. — Optique.

**44. Dispersion anormale de la Fuchsine; par M. C. Christiansen (1).**

Dans une lettre du mois de novembre 1870, M. Christiansen (de Copenhague) annonce les résultats singuliers qu'il a obtenus en mesurant la dispersion des dissolutions alcooliques de fuchsine. Une dissolution contenant 18,8 pour 100 de fuchsine avait les indices suivants :

| Raies de Frauenhofer. | Indices de réfraction. |
|---|---|
| B | 1,450 |
| C | 1,502 |
| D | 1,561 |
| F | 1,312 |
| G | 1,285 |
| H | 1,312 |

Ainsi, tandis que dans la plupart des corps l'indice de

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 479-480.

[redacted]



réfraction croît d'une manière continue du rouge au violet, dans la fuchsine, au contraire, il croît du rouge au jaune (de B à D), puis il décroît du jaune au bleu (de D à G) pour croître de nouveau du bleu au violet (de G à H).

Cette dispersion anormale se constate facilement, en regardant une fente lumineuse à travers un prisme très-aigu, contenant la dissolution de fuchsine; on voit un spectre dont les couleurs se succèdent dans l'ordre suivant : violet, rouge, jaune, le jaune étant le plus dévié.

Nous verrons dans la *Revue* de 1871 que cette expérience de Christiansen a été le point de départ de nombreux travaux.

### 45. Sur les spectres de l'erbine et de quelques autres terres; par M. W. Huggins [1].

Jusqu'ici l'erbine était le seul corps solide donnant dans les flammes un spectre à raies brillantes; la découverte de cette curieuse propriété est due à MM. Bahr et Bunsen [2]. Dorénavant ce fait ne sera plus isolé; M. Huggins vient de retrouver le même caractère dans la chaux, la magnésie, la baryte et la strontiane. Ces corps donnent également des raies brillantes superposées à un spectre continu. Mais il faut pour cela que la température soit suffisante; il faut les chauffer dans une flamme d'hydrogène, alimentée par de l'oxygène, l'hydrogène étant en excès. On y introduit les oxydes en masses naturellement agglomérées, ou en perles formées par l'acide phosphorique sirupeux. Les raies qu'on observe sont identiques à celles que donne le chlorure du métal correspondant lorsqu'on l'introduit dans la flamme.

On voit souvent ces raies déborder le spectre continu, ce qui fait penser qu'elles sont dues à des vapeurs de l'oxyde ou du métal qu'il contient. La substance se volatilise sen-

---

[1] *Philos. Magaz.*, t. XL, 302-309.
[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 484.

siblement dans la flamme, et l'erbine, qui donne les plus belles raies, est aussi celle qui disparaît le plus vite.

La production des raies serait-elle précédée d'une réduction du métal par l'hydrogène? Le Dr Reynolds incline à le croire. M. Huggins, au contraire, pense que les raies sont dues à la vapeur de l'oxyde lui-même, ou à tout autre composé volatil du métal; car celles de la chaux et de la magnésie sont différentes des raies qu'on obtient en faisant passer l'étincelle électrique entre des électrodes de calcium et de magnésium.

**46. Sur quelques spectres remarquables formés par des combinaisons de zircone avec les oxydes d'urane; par M. H.-C. Sorby (1).**

La perle qu'on obtient en fondant avec du borax le jargon ou zircone de Ceylan donne un spectre d'absorption que M. Sorby a figuré, et qu'il considérait comme caractéristique d'une nouvelle terre, appelée par lui Jargonia (2).

L'observation était exacte, mais la conclusion était fausse. La Jargonia n'existe pas; le spectre qui lui était attribué peut être obtenu en mélangeant dans une perle de borax de la zircone et de l'oxyde d'urane; il se forme alors dans le borax un zirconiate de peroxyde d'urane cristallisé : le spectre change en exposant la perle à une flamme réductrice, ce qui doit produire un sel de sous-oxyde d'urane.

L'auteur figure six spectres : les trois premiers appartiennent aux sels d'urane (phosphate naturel, nitrate et acétate cristallisés); les bandes sont dans la moitié la plus réfrangible du spectre, à partir de la raie F. Le quatrième est le spectre de l'uranate de soude dans une perle de carbonate de soude; il ne présente qu'une bande entre F et D, de F en H la lumière est éteinte. Les spectres 5 et 6 carac-

(1) *Philos. Magaz.*, t. XXXIX, p. 450-460.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 487.

térisent les combinaisons de zircone et d'urane : le n° 5 est celui du jargon chauffé ; le n° 6 est celui de la perle cristalline de zirconiate d'urane. Les deux spectres sont loin d'être identiques, ils diffèrent complétement des spectres de l'urane. Ceux-ci, n$^{os}$ 1, 2, 3, offrent une lumière continue dans la partie la moins réfrangible jusqu'à la raie F et des bandes au delà. Les derniers, n$^{os}$ 5 et 6, offrent des bandes dans le rouge et le jaune jusqu'à F : le n° 5 est lumineux au delà ; le n° 6 est sombre, au contraire, et ses bandes sont plus larges que celles du précédent.

Tout n'est donc pas dit sur ces spectres ; mais il résulte au moins du dernier Mémoire de M. Sorby : d'abord, que la Jargonia n'existe pas, et ensuite que le procédé par lequel il avait cru la découvrir est excellent pour reconnaître des traces d'urane, puisque $\frac{1}{100}$ de grain d'un minéral qui ne contiendrait qu'un millième d'urane suffit pour donner le spectre de cette base.

Je trouve encore dans son travail un fait qu'il est bon de noter. On sait que, quand on regarde au spectroscope un sel solide de didyme, on aperçoit les bandes d'absorptions caractéristiques de ce métal. Or, suivant M. Sorby, la meilleure manière d'observer ce spectre consiste à le pulvériser, à mettre une pincée de cette poudre entre deux lames de verre, et à recevoir la lumière qui a traversé cette légère couche. La lumière est, dans ce cas, plus complétement modifiée par les nombreuses réflexions qu'elle subit entre tous ces petits cristaux.

### 47. Sur le spectre d'absorption de la vapeur d'iode ; par M. R. Thalen (¹).

Le spectre de l'iode a été observé avec le spectroscope à six prismes, qui a servi à l'auteur pour l'étude des raies

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXXXIX, p. 503-504.

métalliques [1]. Le nouveau Mémoire est publié dans ceux de l'Académie suédoise; l'auteur n'en rapporte ici que les conclusions :

1. Les bandes noires du spectre d'absorption de la vapeur d'iode ne s'étendent pas sur tout le spectre, mais seulement sur la partie comprise entre le vert et le rouge.

2. Quand l'absorption a atteint son maximum, c'est-à-dire quand la partie absorbée du spectre forme une bande presque continue, *la partie violette reste sans le moindre changement*; de là vient la couleur violette propre à la vapeur d'iode.

3. Les bandes successives ne forment pas une série unique, mais plusieurs séries entremêlées, ce qui résulte nettement des changements périodiques que présente l'intensité des bandes.

4. Les bandes d'une série unique ne sont pas équidistantes; leurs distances mutuelles vont en croissant avec les longueurs d'onde sans leur être proportionnelles.

5. Chaque bande *se résout en plusieurs lignes très-fines*, qui forment entre elles des groupes plus ou moins réguliers.

### 48. Remarques sur la couleur de l'iode; par M. O. Schultz-Sellack [2]

L'iode n'absorbe pas les mêmes rayons à l'état solide qu'à l'état liquide. En pressant de l'iode fondu entre deux lames de verre on a de l'iode solide transparent qui ne laisse passer que les rayons rouges extrêmes, tandis que la vapeur d'iode laisse passer de préférence les rayons bleus et violets.

Les solutions d'iode se comportent de deux manières. Les unes, comme les solutions aqueuses, alcooliques, acétiques, etc., ne transmettent que les rayons rouges, comme

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 202.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 334-335.

[redacted]



l'iode solide; tandis que d'autres, comme les dissolutions d'iode dans le sulfure de carbone, le chlorure de zinc, le chlorure de phosphore, etc., laissent passer les rayons violets, comme la vapeur d'iode. Il semble que dans les premiers dissolvants l'iode est à l'état solide, tandis que dans les seconds il serait à l'état gazeux.

On retrouve la même propriété dans le bleu d'indigo, dont la vapeur ne laisse passer que les rayons rouges, tandis que le corps est bleu.

Mais cette propriété n'est qu'une exception; la plupart des corps absorbent de la même manière les rayons lumineux, quel que soit leur état; tels sont le chlore, le brome et la vapeur nitreuse. La même chose a lieu pour les rayons obscurs, la diathermanité des corps étant la même à l'état liquide qu'à l'état gazeux, suivant M. Tyndall. Il est vrai que l'eau ferait une exception, puisque, suivant M. Magnus, elle absorberait plus fortement la chaleur à l'état de liquide qu'à l'état de vapeur. Cette exception, si elle était réelle, serait du même ordre que celle de l'iode pour l'absorption des rayons lumineux.

### 49. Sur le spectre d'absorption de l'acide hypoazotique liquide; par M. A. Kundt (¹).

L'acide hypoazotique donne les mêmes raies d'absorption à l'état liquide qu'à l'état gazeux : c'est un fait déjà constaté par Brewster. Il n'en est pas de même du brome et de l'iode qui, à l'état de vapeur, donnent des raies d'absorption comme l'acide hypoazotique, tandis qu'à l'état liquide ils ne donnent qu'un spectre d'absorption sans aucun rapport avec ces raies.

M. Kundt propose, pour répéter l'expérience de Brewster, le procédé très-simple que voici : il couvre la fente d'un spectroscope avec une éprouvette de $\frac{3}{4}$ de pouce de dia-

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 157-159.

[redacted]



mètre, contenant de l'acide hypoazotique liquide, qui s'élève jusqu'au milieu de la fente. On voit alors deux spectres l'un au-dessus de l'autre; celui d'en bas appartient au liquide, celui d'en haut aux vapeurs qu'il émet. Le liquide absorbe toute la lumière du bleu au vert; mais du vert au rouge, il ne produit que des bandes d'absorption, et il est facile de constater qu'elles sont sur le prolongement des groupes de raies les plus remarquables du spectre de la vapeur nitreuse.

**50. Propriétés optiques de la chlorophylle; par M. E. Hagenbach [1].**

On sait que la chlorophylle est à la fois fluorescente et dichroïque.

Si l'on fait tomber un spectre sur une cuve pleine d'une solution alcoolique ou éthérée de chlorophylle, ce spectre paraît teinté de rouge dans toute son étendue; mais on y reconnaît sept bandes d'une nuance plus vive correspondant à des maxima de fluorescence.

Si, d'autre part, on regarde à travers le spectroscope une lame de solution verte, on aperçoit dans le spectre sept bandes sombres ou sept minima, correspondant exactement aux sept maxima vus par réflexion.

**51. Sur les spectres de l'électrode négative et des tubes de Plücker qui ont longtemps servi; par MM. E. Reitlinger et M. Kuhn [2].**

C'est M. Dove qui a le premier constaté la différence qui existe entre le spectre de l'auréole négative et celui de la partie positive de l'étincelle électrique. Suivant M. van der Willingen [3], l'auréole négative dans l'air raréfié donne un spectre caractérisé par trois maxima.

---

(1) *Archives de Genève*, t. XXXVIII, p. 356-357.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 131-141.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, p. 367; 1859.

Les auteurs du Mémoire actuel ont observé l'auréole négative de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène. Le spectre de la première est identique à celui de l'auréole négative dans l'air; celui de la seconde n'a qu'un maximum dans le vert jaune; enfin celui de la troisième offre six maxima : dans le rouge, le vert jaune, le vert, le vert bleu, le bleu et le violet.

Ils comparèrent ensuite ces spectres avec ceux que donne la partie capillaire des tubes de Plücker et qui sont les spectres caractéristiques des gaz, et voici ce qu'ils observèrent :

Des trois maxima du spectre de l'auréole négative de l'air ou de l'azote, le premier ou le moins réfrangible coïncide avec la raie la plus brillante de l'oxygène, le second ne correspond à rien, et le troisième coïncide avec une bande du spectre de l'azote.

Le maximum du spectre de l'auréole négative de l'hydrogène ne correspond à rien.

Quant à l'oxygène, des six maxima qu'offre le spectre de son auréole négative, le second coïncide avec une raie de l'hydrogène, le quatrième avec une raie de l'azote, le sixième avec la raie violette du mercure, et les trois autres ne correspondent à rien.

Lorsqu'un tube a servi à un long usage, il subit des modifications encore très-mal connues, et il en résulte une altération dans le spectre fourni par ce tube. Cette altération a été observée pour la première fois par M. Wüllner, dans un tube à hydrogène (¹). MM. Reitlinger et Kuhn ont vérifié ce fait pour l'hydrogène, et ont retrouvé la même propriété dans l'azote. Ils ont remarqué, de plus, que les spectres fournis dans ce cas par les tubes d'hydrogène et d'azote, après un long usage, étaient à peu près identiques avec ceux de l'auréole négative de ces deux gaz.

---

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XVI, p. 496.

52. **Sur les liquides très-dispersifs; par M. Woolcott-Gibbs.** [1]

On emploie habituellement comme liquide très-dispersif le sulfure de carbone. MM. Dale et Gladstone ont fait connaître un autre liquide dont le pouvoir dispersif est encore une fois et demie plus grand; on l'obtient en dissolvant du phosphore dans le bisulfure de carbone; mais ce liquide se trouble sous l'action des rayons solaires, par suite de la formation du phosphore amorphe. M. Gibbs a réussi à empêcher cette précipitation en dissolvant du soufre dans la liqueur, qui se trouve alors formée de 1 partie de soufre et 2 parties de phosphore dans 5 ou 6 de sulfure de carbone. Le seul inconvénient de ce liquide est sa grande inflammabilité : il prend feu spontanément au contact d'une matière poreuse, telle que le bois et le papier. L'évaporation du sulfure de carbone laisse un composé liquide de soufre et de carbone dont le pouvoir réfringent est encore exalté.

53. **Sur les formules de la dispersion; par M. Ed. Ketteler** [2].

L'auteur commence par faire défiler sous les yeux du lecteur toutes les formules de la dispersion. Profitons de la circonstance pour les passer en revue, sans nous préoccuper d'abord du Mémoire actuel. Elles sont de deux sortes : les unes théoriques et les autres empiriques.

1° *Formule de Cauchy.* — La théorie de Cauchy [3] est la seule qui ait permis d'aborder le difficile problème de la dispersion : elle suppose l'éther discontinu, et le rayon d'action des molécules éthérées comparable à la lon-

---

(1) *Sillimann's American Journal*, juillet 1870. — *Archives de Genève*, t. XXXIX, p. 256.

(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 1-53 et p. 177-219.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. LXIV, p. 370.

[redacted]



gueur d'onde; elle aboutit à l'équation fondamentale suivante :

$$s^2 = a_1 k^2 + a_2 k^4 + a_3 k^6 + \ldots.$$

$\frac{2\pi}{s}$ représente la durée T des vibrations, qui est constante.

$\frac{2\pi}{k}$ représente la longueur d'onde $l$, qui est variable avec le milieu.

Si l'on désigne par $v$ la vitesse de la lumière dans ce milieu, on a toujours

$$v = \frac{l}{T} = \frac{s}{k},$$

et, par conséquent,

$$v^2 = a_1 + \frac{A_2}{l^2} + \frac{A_3}{l^4} + \ldots;$$

ce qui nous montre que la vitesse de propagation dépend de la longueur d'onde.

On peut en déduire l'expression de l'indice $\mu$; car, en appelant V la vitesse de propagation de la lumière dans le vide, qui est une constante, on a

$$\mu = \frac{V}{v},$$

et, par suite,

$$(1) \qquad \frac{1}{\mu^2} = a + \frac{b}{l^2} + \frac{c}{l^4} + \ldots.$$

Telle est la première équation de Cauchy, qui lie l'indice $\mu$ avec la longueur d'onde de la couleur dans le milieu. Mais cette longueur est elle-même fonction de l'indice; car, en appelant $\lambda$ la longueur d'onde de cette couleur dans

[redacted]



le vide, on a

$$\mu = \frac{\lambda}{l}.$$

En partant de certaines hypothèses plausibles sur les coefficients $b$, $c$, ou en remarquant simplement qu'ils sont petits et décroissent rapidement, on peut remplacer l'équation (I) par la suivante :

(II) $$\mu^2 = a' + \frac{b'}{\lambda^2} + \frac{c'}{\lambda^4} + \dots.$$

Cette équation est déjà plus commode que la précédente, puisqu'elle donne le carré de l'indice en fonction de termes qui ne le contiennent pas; mais il serait plus commode encore de la résoudre par rapport à $\mu$, ce que l'on peut faire approximativement en se fondant sur le décroissement rapide des coefficients $b'$, $c'$,...; on trouve ainsi

(III) $$\mu = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots.$$

Telle est la formule que l'on appelle ordinairement la formule de Cauchy, quoiqu'elle ne soit qu'une solution approchée de l'équation théorique (I).

On prend habituellement trois termes de la série; mais, dans beaucoup de cas, le coefficient C est tellement petit, qu'on peut se contenter des deux premiers termes et écrire simplement

(IV) $$\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}.$$

Quand il en est ainsi, la variation de l'indice ou la dispersion de deux couleurs est proportionnelle à la variation des inverses des carrés des longueurs d'onde :

$$\mu' - \mu = B\left(\frac{1}{\lambda'^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right).$$

On trouve une vérification de cette formule dans les pre-

[redacted]



miers travaux sur la dispersion [1]. M. Wüllner a également vérifié la formule (IV) sur un grand nombre de liquides dont la dispersion est faible; mais pour ceux dont la dispersion est grande, comme le sulfure de carbone, il faut employer la formule (III) [2]. C'est aussi la conclusion à laquelle est arrivé M. Mascart pour la dispersion du spath [3].

La formule (III) avec trois coefficients représente assez bien la plupart des expériences. Parmi les vérifications qui en ont été faites, je citerai, par exemple, celles de Verdet [4]; cependant M. Mascart a trouvé cette formule insuffisante pour représenter la dispersion du spath.

2° *Formules de Christoffel* [5]. — M. Christoffel limite ses recherches au cas où la longueur d'onde $l$ ne devient jamais assez petite pour que le troisième terme de la formule (I) ait une valeur sensible, et alors il la réduit à ses deux termes :

$$\text{(V)} \qquad \frac{1}{\mu^2} = a + \frac{b}{l^2}.$$

Il met ensuite cette équation sous la forme

$$\left(\frac{\mu_0}{\mu}\right)^4 - 2\left(\frac{\mu_0}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right) = 0,$$

et, en la résolvant, il obtient

$$\text{(VI)} \qquad \mu = \frac{\mu_0\sqrt{2}}{\sqrt{1+\frac{\lambda_0}{\lambda}} + \sqrt{1-\frac{\lambda_0}{\lambda}}}.$$

---

(1) *Répertoire d'optique* de l'abbé Moigno, t. I, p. 125, et *Introduction à la haute optique* de Beer, p. 176.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 498. C'est par suite d'une faute d'impression qu'on trouve dans cette Note une formule différente.

(3) *Annales de l'École Normale supérieure*, t. I, p. 219.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. LXIX, p. 470 et 488.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIV, p. 370.

[redacted]



La signification des deux constantes est ici remarquable : $\lambda_0$ est la plus petite valeur de la longueur d'onde, car si $\lambda$ pouvait lui être inférieur, l'indice serait imaginaire; $\mu_0$ est l'indice correspondant et c'est l'indice maximum; l'indice minimum correspond à $\lambda = \infty$ et il est égal à $\frac{\mu_0}{\sqrt{2}}$.

M. Christoffel donne à la fin de son Mémoire un grand nombre de vérifications de la formule. Cependant, Verdet, dans le Mémoire cité plus haut, lui préfère la formule de Cauchy (III).

3° *Formule de Redtenbacher.* — Elle est déduite de sa théorie des *Dynamides* [1], nom qu'il a donné aux molécules matérielles entourées d'une atmosphère éthérée. Cette formule est la suivante :

$$\text{(VII)} \qquad \frac{1}{\mu^2} = a + \frac{b}{\lambda^2} + c\lambda^2.$$

Verdet a encore comparé cette formule avec l'expérience, et il l'a trouvée plus défectueuse que les deux autres; c'est aussi la conclusion à laquelle est parvenu M. Mascart. (*Voir* le Mémoire cité.)

4° *Formules empiriques.* — En résumé, des trois formules théoriques III, VI et VII, celle qui s'accorde le mieux avec l'expérience est celle de Cauchy; celle de Christoffel s'en approche beaucoup, mais celle de Redtenbacher doit être rejetée. De plus, pour les corps très-dispersifs, comme le spath, la formule de Cauchy laisse encore à désirer, et l'on a dû chercher à la corriger empiriquement.

M. Mascart a essayé d'y ajouter un terme en $\lambda^2$, et il propose la formule suivante :

$$\text{(VIII)} \qquad \mu = \mathrm{A} + \frac{\mathrm{B}}{\lambda^2} + \frac{\mathrm{C}}{\lambda^4} + \mathrm{H}\lambda^2.$$

---

[1] *Dinamydensystem*, Mannheim, 1857.

[redacted]



Elle représente admirablement bien la dispersion du spath, depuis la raie A jusqu'à la raie R, qui appartient aux rayons ultra-violets.

M. Ketteler s'est attaché principalement à la formule fondamentale de Cauchy ou à la formule (I); il la trouve impuissante à représenter les observations, même en prenant cinq termes. Alors il la réduit à trois, et il y ajoute un terme en $\lambda^2$, comme l'avait fait M. Mascart, ce qui lui donne l'équation

$$\text{(IX)} \qquad \frac{1}{\mu^2} = a + \frac{b}{l^2} + \frac{c}{l^4} + K l^2.$$

Il la met ensuite sous cette autre forme :

$$\text{(X)} \qquad \frac{1}{\mu^2} = \frac{A}{1 - K l^2} + \frac{B}{l^2 - c}.$$

Cette formule est bien moins commode que celle de M. Mascart. L'auteur la vérifie dans la première partie de son Mémoire et, dans le second, qui est purement mathématique, il cherche à établir la signification théorique des constantes qu'il a employées.

**54. Mesure de l'absorption au moyen du spectroscope; par M. Vierordt (1).**

La fente du spectroscope est divisée en deux parties; l'inférieure est fixe, la partie supérieure est formée par deux lames qui peuvent être rapprochées au moyen d'une vis micrométrique. On fait tomber sur celle-ci la lumière directe d'une source, et sur l'autre cette lumière affaiblie par son passage à travers un milieu transparent. On voit alors deux spectres superposés, qu'on ramène à l'égalité d'intensité dans les diverses parties en fermant plus ou

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 172-176.

[redacted]



moins la fente qui reçoit la lumière directe. Les intensités des deux lumières sont en raison inverse des largeurs des fentes qui fournissent des spectres égaux.

On facilite l'opération par l'emploi de verres enfumés, qui jouissent de la précieuse propriété d'affaiblir également toutes les parties du spectre.

55. **Sur l'absorption de la lumière; par M. P. Glan** (¹).

L'appareil employé par l'auteur n'est qu'une modification du photomètre polariscopique de M. Babinet.

Soit un tube renfermant dans son intérieur une pile de glace, inclinée sur l'axe du tube de l'angle de polarisation maximum, qui était ici de 33°,5. Nous compterons les azimuts à partir du plan normal à cette pile et passant par l'axe. A l'une des extrémités de ce tube se trouvait un premier nicol qui polarisait dans l'azimut 90 degrés la lumière émanée d'un bec de gaz placé sur l'axe du tube. Cette lumière traversait la pile de glace; puis, à l'autre extrémité du tube, une lentille la faisait converger sur un spath, et l'on regardait ce spath à travers un nicol croisé par rapport au premier, et un oculaire divergent : on voyait alors les anneaux du spath avec leur croix noire si connue. Supposons qu'en même temps la pile de glace reçoive de l'autre côté par un tube latéral et sous le même angle de 33°,5 la lumière émanée d'un second bec de gaz; elle la renverra encore sur le spath, mais elle la renverra polarisée dans l'azimut zéro. Si donc I et I′ sont les pouvoirs éclairants des deux sources, $d$ et $d'$ leurs distances au spath, celui-ci recevra deux faisceaux polarisés à angle droit dont les intensités seront $\frac{I}{d^2}$ et $\frac{I'}{d'^2}$, et les anneaux disparaîtront quand

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 58-83. (Expériences faites dans le laboratoire de Physique de Berlin.)





on aura

$$\frac{I}{d^2} = \frac{I'}{d'^2}.$$

En général il n'en sera pas ainsi : nous chercherons même à rendre le premier faisceau plus intense que le second, et les anneaux ne disparaîtront pas. Mettons alors une cuve à liquide sur le trajet du faisceau transmis, et en avant du nicol polariseur plaçons un troisième nicol que nous tournerons par rapport au premier d'un angle $\alpha$, jusqu'à ce que les anneaux aient disparu. En appelant T la proportion de lumière transmise par le corps transparent, nous aurons l'égalité

$$\frac{I}{d^2} T \cos^2\alpha = \frac{I'}{d'^2}.$$

Mettons ensuite la même cuve sur le trajet du faisceau réfléchi, il faudra, pour faire disparaître les anneaux, mettre le troisième nicol dans l'azimut $\beta$ par rapport au premier, et nous aurons

$$\frac{I}{d^2} \cos^2\beta = T \frac{I'}{d'^2}.$$

En divisant membre à membre, nous aurons donc

$$T = \frac{\cos\beta}{\cos\alpha}.$$

Si l'épaisseur de la cuve est de $e$ millimètres, et si l'on veut déterminer le coefficient de transparence $c$ du liquide par millimètre, on le déduira de la loi connue

$$T = c^e.$$

Les résultats obtenus par l'auteur n'ont rien de bien intéressant. Je citerai seulement les suivants, qui se rapportent

[redacted]



à des dissolutions également chargées d'iode (75 milligrammes pour 140 centimètres cubes).

| Nature du dissolvant. | Transparence par millimètre. | Pouvoir diathermane des dissolvants, d'après M. Tyndall. |
|---|---|---|
| Sulfure de carbone..... | 0,7548 | 0,83 |
| Chloroforme.......... | 0,7841 | 0,73 |
| Benzine............. | 0,8402 | 0,60 |
| Éther.............. | 0,9108 | 0,41 |
| Alcool............... | 0,9453 | 0,30 |

**56. Sur une expérience de Norremberg relative à la lumière transmise par la tourmaline; par M. A. Kurz (1).**

M. Müller, dans sa *Physique* (2), attribue à Norremberg la curieuse observation que voici :

Si l'on regarde un fond blanc à travers une tourmaline, parallèle à l'axe, et si l'on fait tourner cette tourmaline autour de son axe, elle conserve sa transparence; mais si on la fait tourner autour d'une ligne perpendiculaire de l'axe, la transparence du cristal diminue rapidement à mesure que l'incidence augmente et disparaît presque complétement au delà de 45 degrés.

Tel est le phénomène que M. Kurz a voulu expliquer et soumettre au calcul. Mais son calcul n'est qu'approximatif, et il vaut mieux s'en passer. On peut tout aussi bien se rendre compte de ce phénomène par les considérations suivantes.

Il faut d'abord remarquer que le caractère spécifique de la tourmaline est de ne laisser passer que les vibrations parallèles à son axe : toutes celles qui sont perpendiculaires à l'axe, elle les éteint, et toutes celles qui sont obliques, elle les décompose en deux, pour transmettre la composante parallèle à l'axe et absorber la composante perpendiculaire.

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 312-317.

(2) T. I, p. 810, 7e édition; 1868.

[redacted]



Il faut en outre se rappeler que la lumière naturelle peut être considérée comme formée par parties égales de deux faisceaux polarisés à angle droit; les deux plans de polarisation étant arbitraires, nous supposerons l'un dans l'azimut zéro ou dans le plan d'incidence et l'autre dans l'azimut 90 degrés ou dans le plan perpendiculaire.

Cela posé, considérons par exemple la tourmaline tournant autour de son axe : le plan d'incidence est alors perpendiculaire à l'axe. Toute la lumière polarisée dans l'azimut 90 degrés a son plan de polarisation passant par l'axe et sa vibration perpendiculaire à l'axe; elle est donc éteinte. Mais toute la lumière polarisée dans l'azimut zéro a sa vibration suivant l'axe, quelle que soit l'incidence, et par conséquent elle est toujours transmise intégralement, en suivant les lois de Fresnel.

Si au contraire on fait tourner la tourmaline autour d'une ligne perpendiculaire à l'axe, le plan d'incidence contiendra cet axe. La lumière polarisée dans l'azimut zéro aura sa vibration perpendiculaire à l'axe et l'un des faisceaux sera encore éteint. Mais l'autre faisceau ne sera plus transmis intégralement comme dans le cas précédent, car ce faisceau, qui est polarisé dans l'azimut 90 degrés, a sa vibration dans le plan d'incidence, et dans une direction perpendiculaire au rayon. Si donc ce rayon rencontre la lame sous l'incidence $i$, la vibration fait aussi l'angle $i$ avec l'axe, et alors elle se décompose en deux, l'une, $\cos i$, parallèle à l'axe, qui est transmise, et l'autre, $\sin i$, perpendiculaire à l'axe, qui est éteinte. Indépendamment de toute autre cause de variation, l'intensité de la lumière transmise décroîtra donc, dans ce cas, proportionnellement à $\cos^2 i$, c'est-à-dire qu'elle diminuera à partir de l'incidence normale. Comme en outre elle diminue encore avec l'incidence en vertu des lois de Fresnel, elle doit devenir insensible lorsque l'incidence sera un peu considérable.

[redacted]



**57. Sur la vitesse de la lumière dans le quartz; par M. V. de Lang (1).**

Si dans un cristal à un axe nous considérons, non pas les rayons, mais les normales aux ondes, nous trouverons pour ces normales deux indices constants, l'un ordinaire $\omega$, et l'autre extraordinaire $\varepsilon$, et un indice variable $\mu$, correspondant à l'angle $\alpha$ que la normale à l'onde extraordinaire fait avec l'axe du cristal. Ces diverses quantités sont liées entre elles par l'équation connue

$$(1)\qquad \left(\frac{1}{\omega^2}-\frac{1}{\mu^2}\right)\left(\frac{\cos^2\alpha}{\omega^2}+\frac{\sin^2\alpha}{\varepsilon^2}-\frac{1}{\mu^2}\right)=0.$$

Cette équation s'applique à tous les cristaux uni-axes, excepté à ceux qui sont doués du pouvoir rotatoire, comme le quartz : car dans ceux-ci, suivant l'axe, il y a deux rayons, tandis que l'équation ne donne qu'un indice pour $\alpha = 0$. Certaines considérations que M. de Lang a développées par le calcul dans un Mémoire précédent (2) lui ont fait reconnaître que le premier membre de cette équation n'est pas nul dans le quartz, mais qu'il est proportionnel à $\cos^4\alpha$, de sorte que, pour le quartz et les cristaux analogues, on doit avoir :

$$(2)\qquad \left(\frac{1}{\omega^2}-\frac{1}{\mu^2}\right)\left(\frac{\cos^2\alpha}{\omega^2}+\frac{\sin^2\alpha}{\varepsilon^2}-\frac{1}{\mu^2}\right)=\frac{\cos^4\alpha}{\chi^4},$$

d'où

$$\frac{1}{\mu^2}=\frac{1}{\omega^2}-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\omega^2}-\frac{1}{\varepsilon^2}\right)\sin^2\alpha\pm\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\omega^2}-\frac{1}{\varepsilon^2}\right)^2\sin^4\alpha+\frac{\cos^4\alpha}{\chi^4}}.$$

Le signe + correspond à l'onde ordinaire, et le signe — à l'onde extraordinaire. On peut de cette équation tirer la

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXL, p. 460-479.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXIX, p. 74 (1863).

[redacted]



différence des indices, et par suite calculer la différence de marche des deux rayons qui ont traversé le quartz dans une direction qui fait avec l'axe un angle $\alpha$. L'auteur affirme, mais sans le démontrer, que cette différence est d'accord et avec les calculs de Cauchy et avec les expériences de Jamin (¹); il considère donc l'équation (2) comme représentant une loi naturelle.

Il s'est proposé, dans ce nouveau travail, de soumettre directement cette équation au contrôle de l'expérience. Il a donc mesuré les deux indices du quartz dans un prisme d'environ 70 degrés, dont les deux faces étaient à peu près également inclinées sur l'axe, en faisant varier l'incidence et par suite l'inclinaison $\alpha$ du rayon réfracté sur l'axe. On isolait chacun des deux rayons par les procédés ordinaires de la polarisation. On opérait à la lumière monochromatique de la flamme du sodium.

Les résultats de cette étude peuvent se résumer dans les trois propositions suivantes :

1° Tant que $\alpha$ est petit, aucun des deux rayons n'a un indice constant; il n'y a donc pas d'onde ordinaire à proprement parler.

2° L'expérience donne pour les deux indices des nombres très-voisins des deux racines de l'équation proposée, qui doit être par conséquent regardée comme exacte.

3° Lorsque $\alpha$ dépasse 25 degrés, l'indice ordinaire devient constant.

Citons quelques résultats numériques. Si l'on désigne par $\mu'$ et $\mu$ les deux valeurs de l'indice $\mu$ correspondant à l'angle $\alpha$, et si l'on adopte pour la constante $\chi$ la valeur 226,495, l'équation donne les valeurs suivantes, dont les cinq premières décimales au moins sont d'accord avec l'observation :

---

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXX, p. 55; 1850.

[redacted]



| $\alpha$ | $\mu$ | $\mu'$ | $\mu'$ pour $\chi = \infty$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,5441884 | 1,5442602 | 1,5442243 |
| 5 | 2093 | 43081 | 42929 |
| 10 | 2200 | 45009 | 44965 |
| 15 | 2225 | 48309 | 48290 |
| 20 | 2234 | 52816 | 52806 |
| 25 | 2242 | 58382 | 58380 |
| 90 | 1,5442243 | 1,5533243 | 1,5533243 |

Dans la direction de l'axe, la différence des indices

$$\mu'_0 - \mu_0 = 0,0000718.$$

La rotation pour l'épaisseur $e$ se déduit de la formule

$$\delta = \frac{e}{\lambda}(\mu'_0 - \mu_0)\,180 \text{ degrés}.$$

Pour

$$e = 1^{mm} \text{ et } \lambda = 0,0005888,$$

on trouve

$$\delta = 21°,95.$$

Stefan donne

$$21°,79,$$

et Broch

$$21°,67.$$

L'équation (2) se montre donc encore ici d'accord avec l'expérience.

**58. Sur le pouvoir rotatoire de quelques hyposulfates hexagonaux; par M. Carl Pape (¹).**

Ramelsberg, dans sa cristallographie, cite dix hyposulfates; il ne reconnaît comme hexagonaux que ceux de plomb,

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXXXIX, p. 224-239.

[redacted]



de strontiane et de chaux; il classe dans le système du prisme droit à base rhombe ceux de potasse, de soude, de baryte (deux) et d'argent; la forme de ceux de magnésie et de cuivre lui est inconnue.

Il y a au moins une erreur dans ce tableau, car M. Pape traite le sel de potasse comme s'il était hexagonal. Suivant lui, tous les hyposulfates hexagonaux jouissent du pouvoir rotatoire : c'est dans ceux de potasse et de plomb qu'il est le plus grand, mais il est encore sensible dans ceux de strontiane et de chaux. On le reconnaît surtout aux anneaux qu'ils donnent dans la lumière polarisée convergente : la croix de ces anneaux est colorée dès que l'épaisseur du cristal atteint 2 ou 3 millimètres, et elle disparaît, comme dans le quartz, si l'épaisseur est de 6 ou 7 millimètres. Les sels de plomb sont souvent maclés et donnent alors les spirales d'Airy, comme les quartz contraires superposés.

M. Pape a mesuré le pouvoir rotatoire de ces sels par la méthode de Broch ([1]) pour les deux premiers et par celle de Lutdge ([2]) pour les derniers, dont le pouvoir est très-faible. Les lois sont les mêmes que pour le quartz; le pouvoir rotatoire est nul dans les dissolutions; dans les cristaux il est droit ou gauche, et toujours proportionnel à l'épaisseur. J'ai réuni les résultats dans le tableau suivant :

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XXXIV, p. 119.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVIII, p. 489.

[redacted]



| NOM DU CRISTAL. | SIGNES. | NOMBRE DE LAMES. Dextrogires. | Lévogires. | Total. | ÉPAISSEUR en millimètres. | ROTATION de la raie D pour 1 millimètre. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quartz............... | + | // | // | 1 | 2,05 | 21°,64 = 100 |
| $S^2O^5$, KO........... | + | 6 | 6 | 12 | 1,0 à 2,2 | 39 |
| $S^2O^5$, PbO + 4HO... | + | 7 | 7 | 14 | 2,3 à 4,6 | 25 |
| $S^2O^5$, CuO — 4HO... | — | 3 | 4 | 7 | 1,4 à 2,4 | 10 |
| $S^2O^5$, SrO + 4HO... | — | 5 | 2 | 7 | 1,4 à 1,8 | 7 |

L'hyposulfate double de plomb et de strontiane, quoique renfermant deux sels actifs, ne manifeste pas de pouvoir rotatoire, du moins dans les cristaux minces qu'on a pu se procurer.

Il en est de même du sel double singulier formé par la combinaison de deux équivalents d'hyposulfate de potasse et d'un équivalent de chlorure de sodium : ce sel cristallise aussi dans le système hexagonal ; il est optiquement négatif.

Aucun des hyposulfates examinés n'est hémièdre.

Tels sont les faits essentiels rapportés dans le Mémoire de M. Pape. Ils auraient une grande importance s'ils étaient démontrés ; mais jusqu'ici il faut les tenir pour très-aventurés. Il est d'abord bien étrange que de Sénarmont, qui a étudié les hyposulfates de plomb, de chaux et de strontiane, qui en a déterminé le signe et observé les anneaux, n'y ait pas aperçu de traces du pouvoir rotatoire (1). J'ai eu ses cristaux entre les mains et je n'ai pas été plus heureux. Les recherches entreprises à l'École Normale ne tarderont pas à fixer l'opinion des physiciens sur ce point important.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 405.

[redacted]



# FAITS RELATIFS A QUELQUES POINTS PARTICULIERS DE L'HISTOIRE DE L'ALCOOL PROPYLIQUE;

PAR MM. ISIDORE PIERRE ET ÉD. PUCHOT.

---

*Distillation des mélanges en diverses proportions d'eau et d'alcool propylique.*

On a signalé, postérieurement à nos premières recherches sur l'alcool propylique, l'existence d'un monohydrate très-stable de cet alcool, distillant régulièrement, sans dédoublement, vers 85 degrés centigrades.

Ayant à notre disposition une quantité assez considérable d'alcool propylique, dont la pureté nous était parfaitement connue, nous avons cru devoir en profiter pour préparer, sur une assez grande échelle, et dans les conditions les plus favorables, cet hydrate assez remarquable pour mériter une étude circonstanciée.

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, arrêtons-nous d'abord un instant sur quelques propriétés de l'alcool propylique : quand on le mêle avec de l'eau pure, il y a dissolution mutuelle assez facile. Agité avec de l'eau saturée de sel, l'alcool propylique s'y dissout en très-petite quantité; il absorbe une quantité notable d'eau, et surnage au-dessus de la dissolution concentrée de sel; une partie de sel se précipite. Nous aurons, par la suite, occasion de mettre à profit ces propriétés.

## I.

Nous avons commencé par mélanger directement de l'alcool propylique et de l'eau dans la proportion de 1 équivalent de l'une de ces substances à 1 équivalent de l'autre, de manière à constituer au moins 500 grammes de mé-

lange. Ce monohydrate artificiel est entré en ébullition à 88°,5, et s'y est maintenu pendant quelque temps; puis la température s'est élevée, lentement d'abord, et ensuite de plus en plus rapidement, pour atteindre, avant la fin de la distillation, 98 ou 99 degrés.

En arrêtant l'opération lorsqu'il restait encore environ 25 grammes de liquide dans la cornue, il a été facile de s'assurer que ce liquide était très-énergiquement sapide et paraissait être de l'alcool propylique anhydre.

Nous croyons pouvoir conclure de là que *l'alcool propylique monohydraté, s'il existe comme espèce chimique, et s'il peut se produire par le simple mélange de ses deux éléments, ne paraît pas pouvoir être distillé sans décomposition.*

## II.

Nous avons soumis de même à la distillation un mélange d'eau et d'alcool propylique dans la proportion de $1\frac{1}{2}$ équivalent de la première substance pour 1 équivalent de la seconde, et correspondant ainsi à un *sesqui-hydrate*.

Ce nouveau mélange est entré, comme le premier, en pleine ébullition à 88°,5; puis la température s'est élevée lentement et graduellement jusque vers 99 degrés; mais l'élévation de la température a été beaucoup plus lente que dans le cas précédent. On se fera une idée plus nette de cette marche ascendante de la température en la comparant, à divers moments de la distillation, avec les quantités correspondantes de liquide condensé. On opérait sur environ 540 centimètres cubes de mélange.

| Liquide condensé. | Température correspondante. |
|---|---|
| cc | ° |
| 0 | 88,5 |
| 100 | 88,4 |
| 150 | 88,5 |
| 200 | 88,75 |

[redacted]



| | |
|---|---|
| 225 | 89,0 |
| 250 | 89,1 |
| 300 | 89,4 |
| 350 | 89,7 |
| 375 | 90,0 |
| 400 | 91,7 |
| 450 | 93,5 |
| 500 | 98,5 |

Le liquide restant alors dans la cornue était très-énergiquement sapide et paraissait encore être de l'alcool propylique déshydraté. Donc *le mélange sesqui-hydraté, sans être rigoureusement stable, paraît cependant offrir plus de stabilité que le monohydrate* dans les circonstances où nous nous étions placés.

## III.

Nous avons soumis à la même épreuve un mélange de 1 équivalent d'alcool propylique et de 2 équivalents d'eau, et le binhydrate, ainsi composé, nous a fourni, à la distillation, les résultats suivants, en opérant sur environ 560 centimètres cubes de mélange :

| Liquide condensé. | Température d'ébullition. |
|---|---|
| cc 0 | 88°,45 |
| 50 | 88,45 |
| 100 | 88,45 |
| 150 | 88,45 |
| 200 | 88,45 |
| 250 | 88,65 |
| 300 | 88,85 |
| 350 | 88,9 |
| 400 | 88,9 |
| 450 | 90,0 |
| 475 | 91,5 |
| 500 | 95,0 |

Le résidu, énergiquement sapide, paraissait être encore de l'alcool propylique à peu près pur.

*Il ne paraît donc pas exister de combinaison stable, à la température d'ébullition, entre 1 équivalent d'alcool propylique et 2 équivalents d'eau.*

## IV.

Comme la température d'ébullition du dernier mélange restait plus longtemps stationnaire que dans les essais précédents, nous avons encore augmenté la proportion d'eau, qui a été portée à 2 $\frac{1}{2}$ équivalents. Le nouveau mélange, soumis à la distillation, nous a donné les résultats qui vont suivre :

| Liquide condensé. | Température d'ébullition. |
| --- | --- |
| cc | o |
| 0 | 88,5 |
| 50 | 88,5 |
| 100 | 88,5 |
| 150 | 88,45 |
| 200 | 88,45 |
| 250 | 88,45 |
| 300 | 88,45 |
| 350 | 88,45 |
| 400 | 88,45 |
| 450 | 88,45 |
| 500 | 88,6 |
| 525 | 89,6 |

La température s'est ensuite élevée rapidement. Le résidu contenu dans la cornue était encore exclusivement composé d'alcool propylique presque absolu. Évidemment nous approchions de plus en plus des meilleures conditions de stabilité, ou de l'homogénéité du produit distillé; c'est pourquoi nous avons cru devoir augmenter encore la proportion d'eau du mélange.

## V.

Après avoir porté à 3 équivalents la proportion d'eau mélangée avec l'alcool propylique, nous avons soumis à la distillation le nouveau liquide, en suivant la même marche que dans les cas précédents, ce qui nous a donné les nombres ci-après inscrits :

| Liquide condensé. | Température d'ébullition. |
|---|---|
| cc 0 | 88°,45 |
| 50 | 88,45 |
| 100 | 88,5 |
| 150 | 88,55 |
| 200 | 88,55 |
| 250 | 88,45 |
| 300 | 88,5 |
| 350 | 88,5 |
| 400 | 88,6 |
| 450 | 88,6 |
| 475 | 88,6 |

Quelques instants après, la température s'élevait à 99°,5. Lorsqu'on a retiré le feu, il ne restait plus dans la cornue que 3 ou 4 grammes de liquide *aqueux*, presque entièrement dépourvu de saveur.

## VI.

Bien que le changement de nature du *résidu* nous eût porté à croire que nous pouvions avoir dépassé un maximum de stabilité entre 2 $\frac{1}{2}$ équivalents et 3 équivalents d'eau, nous avons augmenté encore et porté à 4 *équivalents* la proportion d'eau du mélange qu'on a soumis ensuite à la distillation.

[redacted]



| Liquide condensé. | Température d'ébullition. |
|---|---|
| cc | o |
| 0 | 88,45 |
| 50 | 88,55 |
| 100 | 88,6 |
| 150 | 88,6 |
| 200 | 88,7 |
| 250 | 88,7 |
| 300 | 89,1 |
| 350 | 89,85 |
| 375 | 98,85 |

Le résidu, composé d'environ 30 grammes de liquide, était tout à fait insipide et composé d'eau pure.

Il y avait donc ici un excès d'eau, beaucoup plus considérable encore que dans l'essai précédent, et il nous semblait permis de dire que, *s'il existe un mélange ou une combinaison d'eau et d'alcool propylique susceptible, distillée sans décomposition, elle paraît devoir contenir un peu plus de* 2 $\frac{1}{2}$ *équivalents, et un peu moins de* 3 *équivalents d'eau.*

Nous avons soumis séparément à la distillation les 250 premiers centimètres cubes recueillis dans l'avant-dernière opération. Ils pesaient 213$^{gr}$,25 et avaient, par conséquent, une densité de 0,853. La température d'ébullition initale s'est élevée à 88°,5. Après condensation de 150 centimètres cubes de liquide, la température n'avait pas encore varié; après condensation des $\frac{4}{5}$ du liquide employé, la température n'avait pas encore dépassé 88°,55, c'est-à-dire que le liquide qui s'est condensé le premier, vers 88°,5, dans chacune des opérations précédentes, paraît constituer un mélange ou une combinaison plus stable que ce qui restait dans la cornue vers la fin de chaque opération, lorsque la température suivait une marche ascendante. Comme c'est dans les mélanges à 2 $\frac{1}{2}$ et 3 équivalents d'eau que ce produit distille en plus grande abon-

dance, nous étions encore conduits à penser que sa composition devait être peu différente de $C^6H^8O^2$, $\frac{5}{2}$ HO ou de $C^6H^8O^2$, 3 HO.

Avant de contrôler ces déductions par l'analyse directe, nous avons cru devoir varier encore les mélanges d'eau et d'alcool propylique, pour comparer, avec la marche de leurs températures d'ébullition, les variations de leur composition. C'est ainsi que nous avons obtenu les résultats qui vont suivre :

| Proportions d'eau. | Températures initiales d'ébullition. |
|---|---|
| | ° |
| 0,1 d'équivalent | 95,5 |
| 0,2 » | 93,7 |
| 0,4 » | 92,0 |
| 0,6 » | 91,0 |
| 0,8 » | 89,6 |

1 *équivalent* (liquide total, 230 centimètres cubes).

| Liquide condensé. | Températures d'ébullition. |
|---|---|
| cc | ° |
| 0 | 88,6 |
| 25 | 88,7 |
| 50 | 89,4 |
| 75 | 89,8 |
| 100 | 90,2 |

On n'a pas cru devoir pousser plus loin cette dernière observation.

5 *équivalents d'eau* (liquide total, 395 centimètres cubes).

| Liquide condensé. | Températures d'ébullition. |
|---|---|
| cc | ° |
| 0 | 88,55 |
| 25 | 88,55 |
| 50 | 88,55 |
| 75 | 88,55 |
| 100 | 88,6 |
| 125 | 88,65 |
| 150 | 88,65 |

| | |
|---|---|
| 175 | 88,65 |
| 200 | 88,65 |
| 225 | 88,65 |
| 250 | 88,65 |
| 275 | 88,65 |
| 300 | 88,85 |

La température s'est ensuite élevée très-rapidement.

*équivalents d'eau* (liquide total, environ 425 centimètres cubes).

| Liquide condensé. | Températures d'ébullition. |
|---|---|
| cc | o |
| 0 | 88,55 |
| 25 | 88,55 |
| 50 | 88,55 |
| 75 | 88,65 |
| 100 | 88,7 |
| 150 | 89,2 |
| 200 | 89,2 |
| 250 | 89,25 |
| 350 | 89,95 |

La température s'élevait alors assez rapidement, et le ré-
lu qui restait dans la cornue, lorsque le volume du liquide
ndensé approchait de 400 centimètres cubes, n'avait plus
: saveur appréciable.

*équivalents d'eau* (liquide total, environ 495 centimètres cubes).

| Liquide condensé. | Températures d'ébullition. |
|---|---|
| cc | o |
| 0 | 88,6 |
| 25 | 88,6 |
| 50 | 88,6 |
| 75 | 88,65 |
| 100 | 88,65 |
| 200 | 89,3 |
| 300 | 89,7 |
| 320 | 91,4 |





Le résidu final ne contenait plus trace d'alcool propylique lorsqu'on eut poussé la température jusqu'à 99 degrés.

Nous avons encore soumis à la même épreuve une nouvelle série de mélanges d'eau en excès avec des proportions croissantes d'alcool propylique, en observant les températures correspondantes d'ébullition au début.

Nous devons faire, à cette occasion, une remarque, c'est que, quand la proportion d'alcool est relativement très-faible, il est assez difficile d'obtenir exactement la température d'ébullition au commencement de la distillation, parce qu'une partie de l'alcool passe et distille avant que le mélange soit en pleine ébullition.

Sous la réserve de cette remarque, nous avons obtenu les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Avec 0,002 d'équivalent d'alcool propylique, la température initiale d'ébullition s'élevait à environ | 98° |
| Avec 0,004 d'équivalent d'alcool, à | 96,5 |
| Avec 0,006 d'équivalent, à | 95,1 |
| Avec 0,008 d'équivalent, à | 93 |
| Avec 0,01 d'équivalent, à | 92,5 |
| Avec 0,02 d'équivalent, à | 89,0 |
| Après condensation de 25 centimètres cubes de liquide | 91,7 |
| Après condensation de 60 centimètres cubes | 94,75 |

*Avec* 0,04 *d'équivalent.*

| Liquide condensé. | Températures d'ébullition. |
|---|---|
| cc | ° |
| 0 | 88,7 |
| 25 | 89,1 |
| 50 | 89,65 |
| 75 | 90,5 |
| 100 | 91,6 |
| 125 | 94,7 |
| 140 | 95,7 |

*Avec* 0,06 *d'équivalent d'alcool pour* 1 *équivalent d'eau.*

| Liquide condensé. | Températures d'ébullition. |
|---|---|
| cc | ° |
| 0 | 88,7 |
| 25 | 88,9 |
| 50 | 89,15 |
| 75 | 89,4 |
| 100 | 89,5 |
| 150 | 91 |
| 200 | 96 |

*Avec* 0,08 *d'équivalent d'alcool pour* 2 *équivalents d'eau.*

| Liquide condensé. | Températures d'ébullition. |
|---|---|
| cc | ° |
| 0 | 88,7 |
| 25 | 88,8 |
| 50 | 88,85 |
| 100 | 89,05 |
| 150 | 89,6 |
| 200 | 91,1 |
| 250 | 93,5 |
| 275 | 95,0 |

On a élevé la proportion d'alcool à 0,1 d'équivalent pour 1 équivalent d'eau :

| Liquide condensé. | Température d'ébullition. |
|---|---|
| cc | ° |
| 0 | 88,6 |
| 25 | 88,65 |
| 50 | 88,75 |
| 100 | 88,85 |
| 150 | 89 |
| 220 | 89,2 |
| 225 | 89,4 |
| 250 | 89,75 |
| 300 | 91,2 |
| 325 | 94 |
| 340 sur envir. 365 centimèt. cubes de liquide total. | 96 |

[redacted]



Il semble résulter, de l'ensemble de toutes ces observations, que le mélange le plus stable pendant la distillation, ou du moins celui qui correspond à la température d'ébullition la moins variable, est celui qui distille vers 88°,5, c'est-à-dire vers la température d'ébullition qu'on observe pendant la distillation des mélanges d'alcool propylique avec 2 $\frac{1}{2}$ ou 3 équivalents d'eau.

Pour nous assurer si cette stabilité n'était pas le résultat d'une simple apparence, si ce n'était pas quelque chose d'accidentel, nous avons réuni tous les liquides aqueux ayant servi aux opérations précédentes, et nous les avons soumis à la distillation, en fractionnant les produits en trois parties :

1° Ceux qui se condensèrent entre 88°,5 et 88°,75 ;

2° Ceux qui se condensèrent entre 88°,75 et 94 ou 95 degrés ;

3° Enfin, les résidus aqueux restant au-dessus de 95 degrés, qu'on a immédiatement mis à part et réformés.

La reprise des produits condensés entre 88°,75 et 95 degrés a donné environ les $\frac{4}{5}$ de leur volume de liquide entre 88°,5 et 88°,6, qu'on a réunis aux produits de la première catégorie. Cette dernière circonstance paraît fournir une nouvelle preuve de la facilité avec laquelle se sépare le produit n° 1.

Examiné à ce premier état brut, le liquide n° 1 a pour densité 0,86.

On a repris l'ensemble de tous ces produits de première catégorie, pour les soumettre séparément à une nouvelle rectification ; la distillation s'est opérée d'une manière très-régulière, à une température *remarquablement fixe* de 88°,3, en laissant, à la fin, dans la cornue un faible résidu aqueux, entraîné, sans doute, avec le produit principal pendant la première distillation. En reprenant de nouveau la densité du liquide ainsi rectifié, on a trouvé, à 10 degrés, le nombre 0,854.

[redacted]



L'ensemble des résultats qui précèdent venait donc confirmer, dans une certaine mesure, la supposition que ce produit, dont la séparation paraît si facile, doit avoir une composition peu différente de celle qu'exprime l'une des formules $C^6H^8O^2, \frac{5}{2}HO$ ou $C^6H^8O^2, 3HO$.

Nous avons cherché à nous en assurer par un dosage direct de l'eau contenue dans le composé en question.

Nous avions observé, dans le cours de nos précédentes recherches (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 254), que le sel commun jouit de la propriété d'enlever assez facilement à ces alcools supérieurs une grande partie de l'eau qu'ils tiennent en dissolution ou en combinaison peu stable; nous avons donc pensé qu'en soumettant notre produit à l'action du sel, on pourrait peut-être le ramener à un état d'hydratation défini en proportions plus simples ou au moins le priver d'une partie de son eau.

Nous avons donc traité d'abord, par le chlorure de sodium solide ordinaire, 750 centimètres cubes de notre alcool propylique hydraté, en agitant fréquemment le mélange, jusqu'à ce que l'action parût épuisée en présence d'un excès de sel solide; il s'en sépara bientôt une quantité d'eau salée assez considérable, et le volume de liquide alcoolique surnageant ne s'élevait plus qu'à 632 centimètres cubes, pesant 532 grammes [1]. Sa densité était réduite à 0,842. Le liquide primitif avait donc perdu, au contact prolongé du sel, 108 grammes de son poids, ou 16,9 pour 100.

On a traité ensuite, par le carbonate de potasse *sec*, jusqu'à cessation d'action, c'est-à-dire jusqu'à cessation de diminution de volume, 421 grammes de l'alcool hydraté qui avait été soumis d'abord à l'action du sel. Ces 421 grammes se sont réduits à $358^{gr},7$ (soit, en nombres ronds, à 359 grammes), ayant ainsi subi une nouvelle perte de 62 grammes

[1] L'eau salée qui s'est séparée ainsi retenait en dissolution environ 2 pour 100 de son poids d'alcool propylique.

d'eau, représentant 14,7 pour 100 de l'alcool employé pris après l'action du sel. Si nous rapportons ces nombres à l'alcool hydraté primitif, nous trouvons :

1° Que celui-ci devait contenir en tout 29,4 pour 100 de son poids d'eau, ou $2\frac{78}{100}$ *équivalents;*

2° Que le sel lui en a enlevé, à la température ordinaire, $1\frac{60}{100}$ *équivalent;*

3° Que le carbonate de potasse lui en a pris ensuite $1\frac{18}{100}$ *équivalent.*

En résumé, *le liquide alcoolique hydraté qui distille d'une manière homogène, et avec une composition constante, lorsqu'on chauffe ensemble un mélange d'eau et d'alcool propylique pur, n'est pas un hydrate à proportions simples;* il contient un peu plus de $2\frac{3}{4}$ équivalents d'eau pour 1 équivalent d'alcool, mais moins de 3 équivalents. Quand on ajoute l'eau en proportions plus considérables, les dernières parties qui distillent se composent d'eau à peu près pure. Lorsque l'alcool propylique est, au contraire, en proportions plus élevées, les dernières parties condensées se composent d'alcool à peu près complétement anhydre.

Si, dans les tableaux qui précèdent, nous recherchons quels sont, parmi tous nos mélanges, les plus voisins de la stabilité pendant la distillation, nous trouvons encore que le mélange à 3 équivalents d'eau pour 1 d'alcool et le mélange à $2\frac{1}{2}$ équivalents paraissent l'un et l'autre, mais en sens inverse, tellement voisins d'une complète homogénéité, qu'il était permis de penser *à priori* que le maximum de stabilité se trouve entre les deux; c'est ce que l'expérience directe est venue vérifier, en établissant que la proportion d'eau qui lui correspond est de $2\frac{78}{100}$ équivalents pour 1 équivalent d'alcool propylique, ou de 29,4 d'eau pour 100 d'alcool.

*Ce maximum de stabilité ou d'homogénéité correspond à un minimum de température d'ébullition.*

*L'addition de l'eau à l'alcool propylique*, en propor-

tions quelconques, *a pour effet inévitable d'en abaisser la température d'ébullition; il en est de même*, inversement, *lorsqu'on ajoute à l'eau pure de l'alcool propylique.* Le maximum d'abaissement, nous l'avons déjà dit, correspond au mélange de 100 parties d'alcool et de 29,4 parties d'eau.

Lorsque le mélange est fait en proportions différentes, il passe d'abord à la distillation une quantité plus ou moins grande du produit dont il vient d'être question, et ce qui reste ensuite dans la cornue est un liquide plus riche en alcool, ou plus pauvre, suivant que la proportion d'eau primitive était inférieure ou supérieure à 29,4 pour 100 d'alcool pur et anhydre.

Le liquide à $2\frac{18}{100}$ équivalents d'eau pour 1 équivalent d'alcool propylique est-il un simple mélange ou une combinaison?

La constance de sa composition pendant la distillation ne suffirait pas pour trancher la question, parce que nous savons que certains mélanges, dont les parties sont spontanément séparables par le repos, peuvent distiller en proportions constantes et à température parfaitement invariable (eau et alcool amylique, eau et alcool butylique, eau et valérianate amylique, etc.)

La complexité du rapport qui existe entre les proportions d'eau et d'alcool propylique, dans la substance qui nous occupe, nous ferait incliner à y voir un mélange plutôt qu'une combinaison chimique.

# ÉTUDES CHIMIQUES SUR LA VÉGÉTATION DES LANDES DE BRETAGNE;

PAR M. ADOLPHE BOBIERRE,
Directeur de l'École supérieure des sciences de Nantes.

---

La nature des terres de landes est plus variable qu'on ne le pense généralement, et l'influence de ces terres sur les produits de la culture mériterait de sérieuses études. Depuis plusieurs années, je poursuis pour ma part l'examen chimique de quelques végétaux recueillis dans les landes de Grandchamp (Loire-Inférieure) et qu'un habile agriculteur, M. Voruz, a bien voulu me remettre. Pendant le cours des recherches que nécessitait cet examen, M. Rieffel m'a fait parvenir des ajoncs récoltés dans les landes défrichées de Grandjouan, où la fumure et l'apport d'engrais calcaires ont été poursuivis depuis plus de trente ans. Enfin, je dois à l'obligeance de M. Delozes, directeur de la ferme-école de Saint-Gildas-des-Bois, des échantillons de végétaux formant la litière ordinaire de ses animaux. J'ai pensé que l'analyse de ces divers produits offrirait quelque intérêt.

Avant de reproduire les chiffres fournis par mes analyses, j'indiquerai les précautions minutieuses prises pour former les échantillons des cendres sur lesquelles je me proposais de fixer exclusivement mon attention. A cet effet, les plantes — grand et petit ajonc, bruyères, jeunes herbes pour litière, pin (tronc et feuilles) — ont été séchées dans une étuve, à 70 degrés de chaleur environ, puis carbonisées dans un chaudron de fonte, neuf, bien propre, et que l'on chauffait au gaz. Le charbon obtenu était ensuite broyé et inciné par petites portions dans une capsule de platine de 8 centimètres de diamètre, que l'on introduisait dans un moufle porté au rouge. J'obtenais ainsi des cendres complétement exemptes de particules charbonneuses sur lesquelles je dé-

terminais tout d'abord, par un lavage à l'eau distillée, la quantité de matières solubles. Celles-ci étaient presque entièrement composées de sels alcalins.

Sur une autre portion de cendres, je dosais l'acide silicique par la fusion avec le carbonate de soude. Enfin, l'acide phosphorique était obtenu sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

En même temps que je me livrais à l'examen des végétaux recueillis au printemps sur les landes de Grandchamp, je soumettais à l'analyse la terre même de cette lande en opérant sur la matière normale — c'est-à-dire séchée à l'air libre — et effectuant comparativement son appréciation chimique et physique dont les données se complètent l'une l'autre.

### Examen de la terre de lande.

Quelques mottes de terre brune de la lande ont été détachées avec soin sur des surfaces de 9 décimètres carrés. Les végétaux, dont les tiges et les racines s'y entrecroisaient, ont été déterminés par M. Pradal, qui y a principalement constaté la présence des espèces suivantes :

Ulex nanus.
Nardus stricta.
Festuca tenuifolia.
Erica ciliaris.
Melica cœrulea.

L'argile sous-jacente a été éliminée avec soin et la terre brune étendue dans une chambre sèche pendant plusieurs jours. J'ai procédé alors à la séparation physique des parties qui la constituaient et qui étaient les suivantes :

| | |
|---|---|
| Terre brune, fine, à réaction acide, mélangée de petits débris de radicelles et passant au tamis.. | 90,03 |
| Racines restant sur le tamis.................. | 4,31 |
| Gravier quartzeux grossier formé d'acide silicique presque pur.......................... | 5,66 |
| | 100,00 |

### Examen de la terre fine.

Quatre incinérations de cette terre brune ont été effectuées au moufle dans une capsule de platine. Elles ont fourni en moyenne :

| | |
|---|---|
| Matière organique, eau de combinaison, principes volatils au rouge | 20,2 |
| Cendre légèrement ferrugineuse | 79,8 |
| | 100,0 |

La cendre traitée par l'eau a été débarrassée des sels solubles. Une autre portion a été attaquée par le carbonate de soude, en vue de doser la silice, l'alumine et l'oxyde de fer qu'elle renfermait. Voici les résultats de ces opérations :

*Cendre de la terre fine.*

| | |
|---|---|
| Acide silicique | 87 |
| Alumine et oxyde de fer | 7 |
| Chaux | 2 |
| Sels solubles contenant des traces insignifiantes de chlorures alcalins | 1,75 |
| Non dosé et perte | 2,25 |
| | 100,00 |

L'azote de la terre fine y existait en partie à l'état d'ammoniaque et représentait 0,96 pour 1000.

Je n'ai trouvé dans cette terre que des traces insignifiantes de nitrates.

### Examen des racines.

Ces racines ont fourni en moyenne :

13 pour 100 de cendres.

87 pour 100 de matières volatiles au rouge. Les cendres obtenues renfermaient pour 100 parties :

| | |
|---|---|
| Acide silicique | 81,9 |
| Chaux | 2 |
| Magnésie | 2,1 |
| Sels solubles dans l'eau | 7 |
| Alumine, oxyde de fer et mat. non dosées | 7 |

[redacted]



On peut donc, en appliquant ces données à la terre de lande de Grandchamp, séchée à l'air, représenter ainsi sa composition centésimale :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | *Principes combustibles et volatils.* |
| 93,03 | de terre fine mêlée de petites radicelles et composée de........ | 18,18 | de matière organique et eau de combinaison. |
| | | | *Cendres.* |
| | | 62,50 | Acide silicique. |
| | | 5,02 | Alumine et oxyde de fer. |
| | | 1,43 | Chaux. |
| | | 1,25 | Sels alcalins. |
| | | 1,65 | Matières non dosées et perte. |
| | | | *Principes combustibles et volatils.* |
| 4,31 | de racines composées de....... | 3,74 | de matière organique et eau de combinaison. |
| | | | *Cendres.* |
| | | 0,46 | Acide silicique. |
| | | 0,01 | Chaux. |
| | | 0,01 | Magnésie. |
| | | 0,04 | Sels alcalins. |
| | | 0,05 | Alumine, oxyde de fer et mat. non dosées. |
| 5,66 | Gravier quartzeux. | 5,66 | |
| 100.00 | | 100.00 | |

Ou en bloc :

| | |
|---|---|
| Matières volatiles au rouge et substances organiques.. | 21,92 |
| Acide silicique et gravier quartzeux............... | 60,62 |
| Alumine et oxyde de fer.......................... | 5,07 |
| Chaux.......................................... | 1,44 |
| Magnésie....................................... | 0,01 |
| Sels alcalins.................................. | 1,19 |
| Divers......................................... | 1,65 |
| | 100,00 |

La réaction acide de cette terre est caractéristique, et, conformément à ce que j'ai établi, il y a longtemps déjà, elle possède la propriété de dissoudre très-facilement les phosphates basiques. Il convient d'ajouter que, par ses éléments organiques en décomposition et les nombreuses racines qui la traversent, elle a sur les silicates une action décomposante énergique, dont Ebelmen et Fournet ont, au reste, établi l'importance.

En somme, on peut considérer la couche supérieure des landes de Grandchamp comme formée de ces matières végétales en voie de décomposition, qu'on a désignées sous le nom d'acide ulmique, humique, crénique et apocrénique; de gravier quartzeux; de silice provenant de la décomposition de silicates et de minimes proportions d'alumine, oxyde de fer, chaux et magnésie. Le sol ne renferme presque pas d'argile, du moins dans sa couche supérieure; on n'y trouve, d'autre part, que des traces d'acide phosphorique, et en ce qui concerne les sels solubles de potasse et de soude (carbonates, chlorures, traces de sulfates et notamment silicates), ils sont surtout localisés dans les nombreuses radicelles, dont les débris sont mélangés à la couche supérieure de la lande.

J'ai résumé dans le tableau qui suit les analyses des cendres provenant de végétaux croissant spontanément sur la lande de Grandchamp, et j'y ai joint, comme curieux élément de comparaison, la composition de cendres des mêmes végétaux obtenus sur les landes fumées et chaulées de l'école d'agriculture de Grandjouan. Enfin, la litière de la ferme-école de Saint-Gildas a fourni des cendres dont la nature chimique a été aussi comprise dans ce tableau.

[redacted]



| PRINCIPES CONSTITUANTS. | GRAND AJONC [Landes (2)]. | PETIT AJONC [landes (3)]. | GRAND AJONC [lande chaulée et fumée depuis 30 ans (4)]. | BRUYÈRES. (5) | JEUNES HERBES (6). | JEUNE PIN [tronc (7)]. | JEUNE PIN [Jeunes branches et feuilles (8)]. | LITIÈRE de Saint-Gildas-des-Bois [cendres (9)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Partie soluble dans l'eau. | 7,25 | 5,30 | 13,50 | 3,80 | 3,50 | 25,50 | 23,50 | " |
| Partie insoluble.. ...... | 92,75 | 94,70 | 86,50 | 96,20 | 96,50 | 74,50 | 76,50 | " |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Chaux....... ........ | 3 ,50 | 1,70 | 9,00 | 3,2 | 1,7 | 17,7 | 7,4 | 4,11 |
| Magnésie............. | 4,00 | 0,50 | 6,00 | 3,0 | 2,7 | 4,4 | 13,5 | " |
| Sels alcalins (1)......... | 7,25 | 5,30 | 13,50 | 3,8 | 3,5 | 25,5 | 23,5 | 6,5 |
| Acide phosphorique. ... | 14,00 | 10,00 | 15,00 | 4,4 | 3,80 | 11,1 | 15,9 | 2,7 |
| Acide silicique...... ... | 61,20 | 71,70 | 30,00 | 79,3 | 81,00 | 5,8 | 10,0 | 75,5 |
| Non dosé .... ....... | 10,05 | 10,80 | 26,50 | 6,30 | 7,3 | 35,5 | 29,7 | (9) |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

OBSERVATIONS.

(1) Un peu de phosphate et traces de silicate dans cette partie soluble.

(2) Cendre peu ferrugineuse; effervescence presque insignifiante avec acides.

(3) Presque pas de fer; effervescence insignifiante.

(4) Forte effervescence avec acides; cendre peu ferrugineuse.

(5) Faible effervescence, cendre très-ferrugineuse.

(6) Effervescence insignifiante; cendre peu ferrugineuse.

(7) Très-forte effervescence; cendre assez ferrugineuse.

(8) Forte effervescence; presque pas de fer.

(9) Acide sulfurique anhydre, 1 pour 100.

[redacted]



Si l'on compare les chiffres qui expriment la composition du grand ajonc (*Ulex Europœus*) dans les deux circonstances bien définies où il a été choisi, on voit que, dans 100 parties des cendres de ce végétal, il y a 7,25 de parties solubles, lorsque son développement a eu lieu dans la lande, tandis que, sous l'influence du chaulage et de la fumure poursuivis pendant trente années, ce chiffre s'élève à 13,50. Cette différence est remarquable.

L'acide phosphorique a peu varié, contrairement à ce que j'eusse supposé *à priori*; mais la chaux s'élève, dans les cendres du grand ajonc et par le fait de la culture, de 3,5 à 9 pour 100. Enfin, l'acide silicique, qui représentait 61,20 pour 100 du poids de la cendre dans le premier cas, tombe à 30 pour 100 dans le second.

Pour jeter quelque lumière sur ces résultats, j'ai cherché des éléments de comparaison dans les documents publiés jusqu'à ce jour. Voici des chiffres dignes d'intérêt.

MM. Malaguti et Durocher [1] ont analysé des cendres du grand ajonc recueilli au printemps dans un terrain argilo-siliceux. Or, la somme des sels solubles de cette plante s'élevait au chiffre énorme de 36,76 pour 100. Dans le petit ajonc (*Ulex nanus*), les mêmes observateurs ont trouvé 35,90 pour 100, lorsque j'ai trouvé, moi, 13,50 seulement. Il faut remarquer d'autre part que les chiffres représentant la silice s'élèvent, pour la végétation sur la lande, dans des proportions considérables. On peut en juger en examinant les rapports suivants :

| | Silice. | Sels solubles. |
|---|---|---|
| Grand ajonc de la lande............... | 61,20 | 7,25 |
| Grand ajonc de l'école de Grandjouan... | 30,00 | 13,50 |
| Grand ajonc des haies, cueilli aux environs de Rennes........................ | 26,11 | 39,76 |

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LIV.

Si de l'analyse des ajoncs nous passons à celle des bruyères, nous voyons que la cendre de ces végétaux peut offrir des quantités de silice bien variables selon les circonstances. Ainsi M. Grandeau, dans les chiffres qu'il a reproduits à l'occasion de ses *Études sur la nutrition végétale* (1), cite la dose moyenne de 35 pour 100. MM. Malaguti et Durocher ont obtenu pour leur part 45,81 pour 100 de silice, dans les cendres de la bruyère commune recueillie dans un terrain argilo-schisteux en friche. Voici quelques autres éléments de comparaison.

| | Pour 100 de cendres. | | |
|---|---|---|---|
| | Silice. | Sels solubles. | Chaux. |
| Bruyères des landes de Grandchamp. | 79,30 | 3,80 | 12,97 |
| Bruyères recueillies dans un terrain argilo-siliceux près de Maure (Ille-et-Vilaine) | 45,81 | 37,21 | 3,20 |
| Bruyères analysées par Berthier... | 37,50 | 13,00 | 28,00 (2) |

Le tableau général de mes analyses montre que, dans les cendres de jeunes herbes fauchées pour litière, la dose de silice s'est élevée à 81 pour 100. Les sels alcalins tombaient à 3,50 pour 100. Dans une litière analogue que M. Delozes a bien voulu me faire remettre et qui provenait de la ferme école de Saint-Gildas-des-Bois, j'ai trouvé 75 pour 100 de silice.

Quoi qu'il en soit, si la chaux, qui était de 1,07 dans les jeunes herbes de la lande de Grandchamp, où le sol est presque exclusivement siliceux, s'est élevée à 4,11 dans les litières de Saint-Gildas-des-Bois, n'oublions pas de remarquer que les sels alcalins ont varié de 3,5 à 6,5 pour 100.

Ici encore, conformément à ce qui a été bien des fois observé et récemment encore démontré par M. Deherain, l'ef-

(1) *Journal d'Agriculture pratique*, année 1870.

(2) Carbonates de chaux et de magnésie.

fet indirect du calcaire sur la richesse en alcalis se dessine nettement.

J'ai enfin incinéré, avec un soin minutieux, un jeune pin maritime venu dans les landes de Grandchamp, et ainsi que l'indique le tableau reproduit plus haut, j'ai trouvé par l'analyse des feuilles et du tronc des résultats auxquels je ne devais pas m'attendre. Si les sels solubles offraient, en effet, une très-faible différence (25,5 dans le tronc et 23,50 dans les feuilles), il était vraisemblable que le maximum se trouverait dans les feuilles.

On voit que la chaux, qui était exprimée par 17,7 dans le tronc, n'était que de 7,4 dans les feuilles. La silice a varié de 11,1 à 16 pour 100.

Quant à la magnésie, elle s'est élevée de 4,4 à 13,5, de telle sorte que, chose assez remarquable, la magnésie semble s'être substituée à la chaux dans les feuilles. Je donne ce résultat tel quel, sans avoir la prétention d'en tirer une conclusion.

En résumant les analyses de cendres du pin et rapprochant leurs chiffres de quelques données acquises à la science, on obtient le tableau suivant :

| | Silice. | Sels solubles. |
|---|---|---|
| Pin maritime pris dans les landes de Grandchamp (petites branches et feuilles).............. | 10, | 23,50 |
| Feuilles de pin (Boettiger et Heillbronn)...... | | 16,57 |
| Petites branches et feuilles de pin d'Autriche (Gueymard) (1)........................ | 17, | 4,01 |
| Petites branches et feuilles de pin lord Weymouth (même auteur).................... | 8, | 16 |

En faisant une moyenne des feuilles et du tronc du pin que j'ai incinéré, on trouve une composition qui peut être rapprochée de celles données par MM. Malaguti et Durocher. Ces chimistes ont opéré sur trois variétés de pin qui ont fourni des chiffres assez rapprochés les uns des autres.

(1) L'auteur n'a pas indiqué la nature du terrain où le pin s'est développé.

| | Silice. | Sels solubles. | Chaux. |
|---|---|---|---|
| Cendres du pin des landes de Grand-champ (tronc et feuilles) (1)....... | 7,9 | 24,50 | 12,5 |
| Moyenne de trois analyses de pins (2) provenant des alluvions argilo-sableuses de la vallée de l'Ille, près de Rennes.................... | 10,63 | 16,50 | 59,50 |

La différence entre les chiffres représentant la chaux n'a rien qui puisse surprendre, lorsqu'on réfléchit à la composition différente des terrains. Ce qui devrait plutôt éveiller l'attention, c'est l'aptitude extrêmement remarquable des diverses plantes que j'ai analysées à extraire la chaux et l'acide phosphorique d'une lande siliceuse dans le sol de laquelle l'analyse serait le plus souvent impuissante, non-seulement à évaluer ces principes, mais encore à les révéler qualitativement. La présence des alcalis n'est pas faite pour éveiller les mêmes pensées, car, dans tous les terrains d'origine feldspathique, les eaux souterraines les charrient constamment, sous forme de silicates et de chlorures.

Il ressort des chiffres que je viens de fournir que les landes de la Loire-Inférieure offrent un type bien caractérisé de terres presque exclusivement siliceuses, imprégnées de matières organiques à réaction acide, et qu'il faut être préoccupé de leur fournir des amendements phosphorés et calcaires bien plus encore que de leur apporter des alcalis.

Mais si ces analyses constatent des différences remarquables dans la composition des cendres végétales selon les terrains où elles ont été empruntées, n'oublions pas que l'expérience, longuement et chèrement acquise par les défricheurs de landes, conduit à regarder *tel ou tel élément minéral comme impérieusement nécessaire à telle ou telle culture prospère.*

(1) Cet arbre avait six ans environ.

(2) Pin du Nord (Strobus) et d'Écosse (Sylvestris).





# EFFETS DE LA DYNAMITE;

PAR MM. PAUL BARBE,
Chef d'escadron d'artillerie de la garde mobile de la Meurthe,

ET BRULL,
Ingénieur civil.

---

Samedi matin, 27 janvier, MM. Paul Barbe, chef d'escadron d'artillerie de la garde mobile, et Brüll, ingénieur civil, ont fait, au fort de Montrouge, en présence de l'empereur du Brésil, une série d'expériences tendant à démontrer les effets de la dynamite; et ces expériences, auxquelles assistait un certain nombre d'officiers, ont montré une fois de plus la puissance de cette substance, connue depuis si peu de temps en France, et appelée, sans aucun doute, à rendre, au point de vue militaire, des services plus grands encore que ceux qu'on en a obtenus jusqu'à ce jour.

1[re] *expérience.* — Sur un rail à double champignon de $1^m,50$ de longueur et $0^m,12$ de hauteur, posé à plat sur le sol, on a placé 7 cartouches de dynamite pesant environ 65 grammes l'une; l'explosion a été produite par une cartouche-amorce de 20 grammes, portant une capsule au fulminate de mercure, munie d'un bout de mèche de mineurs.

Non-seulement le rail a été brisé, mais la partie où reposait la charge a été divisée en sept ou huit éclats de diverses grosseurs.

2[e] *expérience.* — Dans un bloc cubique de fer forgé de $0^m,300$ de côté, pesant 292 kilogrammes, on avait percé un trou de 25 millimètres de diamètre. Ce trou normal, au centre de l'une des faces, pénétrait de $0^m,240$. On le remplit de 5 cartouches de 20 grammes chacune, sans bourrage.

Après l'explosion, on reconnut que le trou avait été agrandi, et que les diamètres étaient de $0^m,032$ à l'orifice

et de 0$^{m}$,040 environ à l'intérieur, le vide présentant alors la forme d'une bouteille. Quatre fissures s'étaient produites dans la masse.

En rechargeant de 140 grammes environ le vide ainsi agrandi, on casse à la seconde explosion le bloc en six morceaux, dont l'un est projeté à 20 mètres de distance.

La cassure dénote un fer de bonne qualité. Le diamètre du forage avait atteint 0$^{m}$,047.

3$^{e}$ *expérience.* — Dans le pied d'un orme de 0$^{m}$,87 de circonférence, on avait pratiqué à la tarière un trou de 0$^{m}$,028 de diamètre et de 0$^{m}$,22 de profondeur. On loge dans cette ouverture environ 80 grammes de dynamite, dont l'explosion a coupé l'arbre à la hauteur même de la charge.

4$^{e}$ *expérience.* — On entoure un autre orme de 0$^{m}$,95 de circonférence d'un saucisson de toile contenant 1$^{k}$,800 environ de dynamite en cartouches; l'explosion produit une entaille circulaire, sans amener la chute de l'arbre.

On recommence alors l'expérience en enroulant un chapelet de cartouches un peu plus bas; la charge totale étant de 3$^{k}$,500 environ, l'explosion amène, cette fois, la chute de l'arbre, qui présente une cassure nette.

5$^{e}$ *expérience.* — Un saucisson de toile de 2$^{m}$,50 de longueur, renfermant 4$^{k}$,500 par mètre courant, est attaché, à 4 mètres du sol horizontalement, sur la face intérieure du mur de façade d'une caserne destinée à être démolie. Le mur, construit en meulières, a 0$^{m}$,80 d'épaisseur et 8 mètres environ de hauteur à l'endroit attaqué.

Le feu a été mis cette fois par l'électricité, à l'aide de l'exploseur Bréguet.

L'explosion détermine une brèche de 3$^{m}$,50 de largeur, qui amène la chute de la partie supérieure du mur.

Deux autres explosions, faites l'une avec un tuyau de zinc de 2 mètres de longueur, contenant 5$^{k}$,200 de poudre Nobel, et l'autre avec un saucisson de toile semblable à celui

[redacted]



de la première explosion, produisent dans le mur des coupures correspondantes à la longueur de la charge, mais sans entraîner la chute de la muraille, qui reste debout, quoique privée de supports sur une grande partie de sa longueur.

6ᵉ *expérience.* — Une charge de 700 grammes environ posée sur une pierre de taille de 0,60 de longueur sur 0,50 de largeur et 0,35 d'épaisseur la réduit en un très-grand nombre de morceaux, dont le plus gros cube à peine 7 à 8 décimètres cubes.

7ᵉ *expérience.* — Sur une plaque carrée en fer forgé de 0,50 de côté et de 0,050 d'épaisseur, on pose $2^k$,700 environ de dynamite. L'explosion brise la plaque en plusieurs morceaux, qu'on retrouve assez profondément incrustés dans le sol.

8ᵉ *expérience.* — Pour montrer la vitesse considérable que prendraient les éclats d'un projectile chargé de dynamite, on a, à deux reprises différentes, fait éclater une boîte en fer-blanc mince, contenant 2 kilogrammes de cette substance, à $0^m$,25, à peu près, de distance d'une épaisse plaque de tôle.

Après chacune des explosions, on a pu constater que les éclats du fer-blanc avaient criblé la surface de la tôle d'une quantité de trous de 2 à 3 millimètres de profondeur. Cette profondeur a même atteint 5 millimètres pour quelques trous dans la seconde explosion.

9ᵉ *expérience.* — On a produit des ruptures aux palissades du modèle ordinaire, en employant d'abord un saucisson de toile chargé de 2 kilogrammes par mètre, et suspendu par les deux extrémités aux pointes de la palissade, puis un tuyau de zinc, contenant $2^k$,600 par mètre, placé à air libre, au pied de la palissade. Dans la première explosion, sur 14 pieux intéressés, 9 sont coupés à la hauteur du saucisson et 5 sont atteints plus ou moins profondément, mais sans être renversés. Dans la seconde explosion, au

[redacted]



contraire, les 5 pieux placés devant le tuyau de zinc sont nettement rasés. On a pu constater, en outre, dans la seconde explosion, qu'aucun éclat n'était projeté du côté de l'opérateur.

10ᵉ *expérience.* — Un tonneau cerclé en fer, de 2 hectolitres de contenance, placé debout et rempli d'eau, porte à sa partie supérieure une ouverture carrée par laquelle on jette un paquet de 4 cartouches muni de deux mèches préalablement allumées.

Après l'explosion, on ne retrouve plus trace du tonneau : à la place où il reposait, s'est produit un entonnoir de 0,40 de profondeur.

Tels sont les résultats constatés, résultats que nous nous contentons de rapporter sans aucun commentaire ; la poudre Nobel est encore chez nous un sujet d'étude ; nous sommes, sous ce rapport, fort en retard sur nos voisins, et il est important de grouper le plus grand nombre possible de faits pour arriver à des conclusions et à des formules pratiques. En dehors des services qu'elle peut rendre au point de vue militaire, cette substance est appelée à rendre des services signalés à l'industrie, à cause des économies considérables que sa force explosible permet de réaliser dans l'exploitation des mines, et un article de l'*Engineering* du 26 janvier constate les progrès considérables que son emploi fait chaque jour en Allemagne et en Angleterre.

[redacted]



## SUR LES PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS PAR L'IODURE D'AMIDON;

PAR M. E. DUCLAUX,
Professeur suppléant de chimie à la Faculté des Sciences
de Clermont-Ferrand.

1. Les phénomènes de coloration et de décoloration de l'iodure d'amidon ont vivement frappé l'attention des chimistes, depuis leur découverte par Colin et Gaultier de Claubry, et l'on a publié, pour les expliquer, de nombreux travaux. Je ne les passerai pas en revue, ce qui serait long et sans intérêt; mais je pense pouvoir tirer de leur étude, consciencieusement faite, la conclusion qu'ils n'ont pas conduit à une connaissance bien complète des faits qu'on a cherché à élucider à leur aide. Si chaque théorie nouvelle est d'accord avec les résultats nouveaux apportés par son auteur, il n'en est aucune à laquelle on se soit préoccupé de donner le caractère de solution générale du problème, et qui ait cherché à expliquer l'ensemble des faits découverts. Bien des idées ont été émises, parmi lesquelles il en est naturellement qui sont justes. Je pourrai même appuyer en partie celles que je vais essayer de développer, sur des expériences déjà faites, que je citerai en lieu et place, en indiquant leurs auteurs. Mais je n'ai trouvé nulle part ce que je considère comme la formule exacte du phénomène, qui a toujours été regardé comme isolé dans l'ensemble de la Chimie, et comme se refusant à toute explication complète.

Je vais essayer de montrer qu'il est de même nature que les phénomènes d'adhésion moléculaire, étudiés dans un travail antérieur, ou bien, en d'autres termes, que l'iodure d'amidon est dû à une véritable dissolution, en employant ce mot dans son sens le plus général, de l'iode dans

l'amidon. Cette dissolution a une couleur bleue, comme celle de l'iode dans le chloroforme une couleur rouge; le pourquoi de ce fait échappe évidemment, jusqu'ici, à toute explication; mais, quant au fait même de la formation de l'iodure, il est facile de montrer qu'il est physique, au même titre que l'est l'absorption subie par le sulfate d'ammoniaque au contact du charbon, par exemple.

Il me suffira pour cela de retrouver, pour l'iodure d'amidon, les caractères généraux des phénomènes d'adhésion moléculaire, et de montrer : qu'il n'a pas de composition constante; que sa formation dépend des quantités d'iode, d'amidon et d'eau en présence; qu'elle peut être activée ou retardée par des causes quelquefois à peine apparentes et auxquelles on ne peut attribuer aucun caractère chimique; que l'état d'équilibre obtenu entre l'iode, l'amidon et l'eau, varie sous l'influence du temps; et enfin que cet équilibre se détruit sous l'influence de la chaleur, en produisant le phénomène bien connu de la décoloration de l'iodure d'amidon.

2. Et d'abord la composition de l'iodure d'amidon n'est pas constante, et la teneur en iode des divers échantillons varie entre 2 et 41 pour 100. D'après Payen et Fritsche, il est vrai, ce serait une combinaison de 10 atomes d'amidon avec 1 atome d'iode, contenant à peu près 7,2 pour 100 de ce dernier corps; mais d'autres procédés de préparation conduisent à des nombres différents. Aucun d'eux ne mérite, du reste, une créance absolue. Ils reposent en effet, à peu près tous sur ce fait que, à un certain moment de la préparation, l'iodure se précipite. Assimilant alors ce phénomène à la formation d'un sel insoluble, on considère le précipité obtenu comme formant un composé défini, qu'on dessèche et qu'on analyse. Mais, outre que les résultats seraient différents avec un autre procédé opératoire, Payen a fait voir lui-même que le phénomène capital de la précipitation de l'iodure peut être produit ou empêché par les circon-

[redacted]



stances les plus légères, telles par exemple que la présence en minimes proportions de sels minéraux divers.

Ces irrégularités dans le mode de production de l'iodure d'amidon s'observent même sur les liqueurs qui ne sont pas sujettes à donner un précipité, circonstance qui intervient toujours pour compliquer le phénomène. Ces liquides, qui restent limpides, sont les meilleurs pour l'étude. On les prépare facilement en introduisant de l'amidon dans 100 à 1000 fois son poids d'eau, chauffant à 80 degrés environ, et jetant alors sur un filtre. On obtient ainsi un liquide clair, ne renfermant en suspension que peu ou pas de pellicules, se colorant fortement en bleu par l'iode. Je m'en suis servi dans toutes mes expériences. Comme c'est une dissolution très-étendue, il faut employer, pour la colorer, une liqueur d'iode très-étendue aussi. J'ai pris pour cela les dissolutions d'iode dans l'eau.

Cela posé, voici les phénomènes que l'on observe quand, prenant une certaine quantité de ce que j'appellerai *eau d'amidon*, on y verse peu à peu de l'eau d'iode. Les premières gouttes produisent le bleu au point où elles tombent, mais la couleur ne tarde pas à disparaître par l'agitation, et cela d'une manière absolue, car le liquide examiné en couche très-épaisse, au travers du tube d'un saccharimètre de Soleil, ne manifeste aucune coloration. Puis, lorsqu'on a versé un nombre suffisant de gouttes d'iode, un bleu faible apparaît, qui va en se fonçant de plus en plus.

Ce dernier fait témoigne, ainsi qu'on le savait et qu'on pouvait s'y attendre, que l'intensité de la coloration pour une même quantité d'eau et d'amidon dépend de la quantité d'iode. De même, pour une quantité déterminée d'eau et d'iode, il dépend de la quantité d'amidon. Mais je vais montrer, ce qui est plus important au point de vue théorique, qu'il dépend aussi de la quantité d'eau.

Pour cela, je compose, avec un volume déterminé d'eau d'amidon, trois liqueurs renfermant un même poids de

[redacted]



matière, par exemple 100 milligrammes, dissous dans des quantités d'eau différentes, croissant comme les nombres 2, 3 et 6, et je cherche ce qu'il faut y verser d'eau d'iode très-étendue, pour y produire un bleu très-faible, mais sensible et d'une intensité déterminée. Pour observer cette intensité, il ne fallait pas se contenter de comparer entre eux les vases où l'on fait l'expérience, la dilution de l'iodure affaiblissant évidemment la teinte. Pour obvier à cet inconvénient, j'introduisais les liquides dans des tubes du saccharimètre de Soleil qui étaient entre eux dans le même rapport de longueurs que les quantités d'eau employées, 2, 3 et 6. Les épaisseurs croissant alors dans le même rapport que la dilution du liquide, il y avait évidemment une même quantité d'iodure d'amidon traversée dans les trois cas par le rayon lumineux, et les expériences devenaient rigoureusement comparables. Or, voici ce que l'on observe.

En mettant 15 gouttes d'eau d'iode dans les trois liqueurs, la première seule se montre colorée en couche épaisse, les deux autres sont absolument incolores. Pour les amener à la même teinte que la première, il faut ajouter à la seconde deux gouttes d'eau d'iode, et à la troisième sept. La quantité d'iode, pour produire un même effet, dépend donc de la quantité d'eau en présence.

Il est évident que si l'on ne prend pas la précaution d'observer ces divers liquides sous des épaisseurs croissantes, les quantités d'iode nécessaires pour produire, au jugement de l'œil, un même bleu dans des vases égaux, différeront davantage, à cause du double effet produit dans le même sens, d'un côté par la dilution de la liqueur, de l'autre par le défaut de comparabilité des teintes.

Pour aller tout de suite à l'extrême, si l'on compare les diverses solutions d'amidon sous une même épaisseur, voici ce qu'il faut d'eau d'iode pour y produire le même effet. Les quantités d'eau indiquées dans la première ligne du tableau

[redacted]



qui suit, renfermaient toutes le même poids, 100 milligrammes d'amidon. Dans la seconde ligne, sont inscrits les volumes d'eau d'iode nécessaires pour y produire le bleu commençant.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eau d'amidon.... | 50cc | 100cc | 200cc | 800cc | 3200cc | 32000cc |
| Bleu commençant. | 1,1 | 1,3 | 1,8 | 4,0 | 23,4 | 480 |

Le fait est manifeste, et comme il se passait dans les conditions ordinaires des dosages volumétriques reposant sur l'emploi de l'iodure d'amidon, il a dû être et a été remarqué en effet par tous ceux qui se sont occupés avec quelque soin de ces expériences. Dans la pratique, on sait qu'en supposant le phénomène du dosage achevé, les quantités d'iode nécessaires pour produire le phénomène secondaire de la production du bleu seront d'autant plus grandes qu'il y aura plus d'eau. Mais c'est surtout à la dilution de la teinte qu'il faut attribuer ce résultat, ainsi qu'on le voit en comparant les nombres obtenus dans les deux expériences ci-dessus ; l'influence de la quantité d'eau en présence est plus délicate et était plus difficile à mettre en évidence.

3. Revenons maintenant au fait qui nous a servi à la démontrer. Les 15 gouttes d'eau d'iode que l'on a été obligé d'introduire dans la première solution d'amidon avant d'avoir un bleu sensible à l'œil ne produisent pas d'effet pour deux raisons. La première, c'est que, ainsi que nous l'avons vu, il faut que l'eau en contienne une certaine quantité avant que l'action sur l'amidon commence. Il y a donc sur ces 15 gouttes une portion dont l'impuissance est imputable à cet ordre de faits. Une deuxième portion, plus considérable d'ordinaire, est transformée presque immédiatement en acide iodhydrique par l'amidon présent dans la liqueur, surtout lorsque celle-ci possède, ce qui lui arrive souvent, une légère réaction alcaline. L'iodure d'amidon, formé en présence d'un grand excès d'amidon, est en effet très-instable. Dans 30 centimètres cubes d'une eau

[redacted]



d'amidon, renfermant 150 milligrammes de matière solide, les 30 premières gouttes d'eau d'iode déterminent un bleu intense qui disparaît au bout d'une heure. A ce moment, une goutte d'eau de chlore fait reparaître la teinte avec son intensité primitive. Ce qui prouve que c'est bien à l'amidon, et non à une autre action quelconque, qu'est due la transformation de l'iode en acide iodhydrique, c'est que si l'on prépare un bleu, aussi intense que le précédent, avec 5 centimètres cubes de la solution employée et 25 centimètres cubes d'eau, ce qui exige 21 gouttes seulement d'eau d'iode, la couleur reste longtemps inaltérée, et une goutte de chlore, au lieu de la foncer davantage, la fait disparaître complétement par suite d'une formation d'acide iodique.

Aussi, lorsqu'on met des quantités diverses d'amidon dans une même quantité d'eau, faut-il tenir compte de cette action secondaire exercée sur l'iode introduit. En opérant avec soin, voici ce que l'on constate. Le volume d'eau d'iode nécessaire pour produire une même teinte faible est à peu près le même partout; mais, au bout de quelques secondes, les solutions les plus riches en amidon sont toutes décolorées, et pour produire dans tous les liquides une même teinte persistante, il faut des quantités d'iode d'autant plus grandes qu'il y a plus d'amidon. A partir de ce moment, et si l'on opère vite, des affusions égales d'eau d'iode rehaussent partout la teinte d'une même quantité, mais la décoloration est toujours plus rapide dans les liquides les plus concentrés.

Comme exemple, voici ce qu'il faut verser d'eau d'iode dans cinq liqueurs composées avec 25 centimètres cubes d'eau et des quantités d'amidon décroissantes comme 5, 4, 3, 2, 1, pour obtenir un bleu à peine apparent, puis un bleu plus foncé, mais encore faible.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quantités d'amidon.. | 5cc | 4cc | 3cc | 2cc | 1cc | |
| Bleu commençant... | 4,3 | 4 | 3,1 | 2,6 | 2,2 | eau d'iode. |
| Bleu faible, en plus.. | 3,8 | 4 | 4 | 4 | 3,6 | » |

[redacted]



Ces dissolutions se sont, du reste, décolorées dans l'ordre 5, 4, 3, 2 et 1.

Les liquides à peine teintés, obtenus dans ces expériences et où l'amidon contenu a, pour ainsi dire, au moins dans les premiers moments, épuisé son action hydrogénante sur l'iode, sont ceux qui se prêtent le plus facilement à l'étude et qui donnent les résultats les plus nets. Ils doivent cette qualité à l'absence de l'action secondaire que je viens de signaler.

Mélangeons, par exemple, les liquides 2 et 4, c'est-à-dire introduisons un liquide plus riche en amidon dans un liquide qui l'est moins. Nous obtenons ainsi, en volume double, un liquide de composition correspondant à 3 seulement, et qui aurait exigé, pour être amené à la même teinte que ses deux composants $6^{cc},2$ eau d'iode. Or, il en contient $6^{cc},6$. La teinte doit donc se foncer par le mélange. L'expérience prouve en effet qu'il en est ainsi. Avec des liquides non sensibilisés, l'affusion du liquide 4, plus riche en amidon que le liquide 2, eût, au contraire, décoloré celui-ci.

4. Mais en laissant de côté cette action toute spéciale exercée par l'amidon sur l'iode, on voit que la quantité d'eau exerce une influence incontestable sur le moment où commence la réaction. Tout se passe comme si l'iode agissait sur l'amidon seulement, à un certain moment, et lorsque l'eau est arrivée à en contenir une certaine quantité, dépendant des matières en présence.

Inversement, de l'iodure d'amidon étant formé, l'affusion de l'eau le détruit. En versant de l'eau distillée dans une solution faiblement teintée d'iodure d'amidon, on constate que la teinte s'affaiblit bien sensiblement, et l'on peut s'assurer, à l'aide des tubes de diverses longueurs du saccharimètre Soleil, que le décroissement de la coloration est bien plus rapide que l'augmentation de volume du liquide.

L'équilibre existant entre les trois substances, eau, iode et amidon, peut donc être modifié par l'affusion de l'eau.

[redacted]



Nous allons voir que le même effet peut être produit par un grand nombre d'autres agents. Je ne parle pas de ceux qui exercent évidemment une action chimique, et qui transforment l'iode de l'iodure. Tels sont le chlore, l'hydrogène produit dans la liqueur elle-même par le zinc et l'acide sulfurique, l'acide nitrique, les chlorures d'antimoine, d'arsenic et d'or, les sels d'oxydule de fer et de manganèse, étudiés par Pisani, et une foule d'autres corps. Dans tous ces cas, l'iode est entraîné dans une véritable combinaison.

Mais il y a tels agents auxquels on ne peut attribuer une action chimique, et dont on comprend facilement l'action décolorante sur l'iodure d'amidon, en partant de ce qui a été dit plus haut. Ainsi l'iode est-il mis en présence d'un liquide dans lequel il soit très-soluble, et pour lequel son adhésion moléculaire soit plus grande que pour l'amidon, il abandonnera ce dernier corps pour se porter sur l'autre. C'est ainsi que la coloration de l'amidon est moins facile lorsque l'iode est en solution alcoolique. Payen et Gobley (*J. chim. méd.*, t. XX) ont montré que l'iode en solution dans l'alcool absolu ne colorait pas l'amidon. Réciproquement, de l'alcool versé dans une solution bleu faible d'iodure d'amidon la décolore complétement. L'éther ou les huiles fixes enlèvent de même à cette substance une partie de son iode (Payen).

Mais il y a plus, et les recherches de Goppelsroeder et de Schœnbein [1] ont montré que certains sels, chez lesquels on n'avait nul droit de soupçonner une activité pareille, possèdent la propriété de masquer la réaction de l'iode sur l'amidon. Tels sont les sulfates d'ammoniaque, de soude, de potasse, de magnésie, d'alumine et l'alun de potasse. Tous ces sels, introduits en proportion très-faible dans l'eau, empêchent dans les premiers moments l'action de l'iode sur l'amidon. Cette action finit toutefois par se

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXIX; 1863.

[redacted]



produire, mais elle n'est jamais aussi complète que dans l'eau distillée, et il paraît difficile d'attribuer ce fait à une action chimique quelconque.

5. Enfin il n'est pas jusqu'à l'action bien connue exercée par les alcalis et les sels alcalins qu'on ne doive rapporter à la même catégorie de phénomènes. On sait qu'une solution un peu concentrée de carbonate de soude décolore l'iodure d'amidon, et quand un procédé de dosage volumétrique repose sur la formation de cette dernière substance, les traités d'analyse recommandent de ne pas opérer sur un liquide trop alcalin, et surtout de prendre du carbonate de soude tout à fait pur. Cette dernière recommandation se rapporte à l'existence possible d'un sulfite dans le sel alcalin. Pour me mettre à l'abri de cette cause d'erreur, j'ai préparé du carbonate de soude avec du bicarbonate bien lavé, et c'est avec lui que j'ai fait les expériences suivantes.

Il est d'abord facile de montrer que les alcalis et les sels alcalins ont sur l'iodure d'amidon une action spéciale, indépendante de la présence des sulfates et dépendant uniquement de l'alcalinité. Pour cela, je prépare une solution de carbonate de soude pur à 10 grammes par litre. Dans une portion, je fais passer à refus de l'acide carbonique pour transformer le sel en bicarbonate. Une autre portion est transformée en lessive de soude caustique par l'emploi d'un lait de chaux du marbre, et les trois liquides, étant amenés au même volume, renferment par litre la même quantité d'alcali; or, en essayant avec eux la réaction de l'iodure d'amidon, j'ai trouvé que la première goutte de dissolution alcoolique d'iode produisait un bleu permanent et très-intense dans 50 centimètres cubes de la dissolution de bicarbonate. Pour produire la même teinte dans 50 centimètres cubes de la dissolution du carbonate neutre, il fallait $0^{cc},35$ de la dissolution d'iode, et $10^{cc},7$ avec 50 centimètres cubes de la dissolution tout à fait alcaline. Le re-

[redacted]



tard apporté à la coloration de l'amidon par l'iode dépend donc de l'alcalinité et s'explique par l'action connue de l'iode sur l'alcali, quand celui-ci est libre.

Étudions de plus près cette action, avec le carbonate neutre de soude, dont les dissolutions se conservent mieux et restent plus longtemps comparables à elles-mêmes, et voyons si elle présente les caractères d'une action chimique. J'ai pris pour cela des quantités différentes d'une solution de soude à 20 grammes de carbonate cristallisé par litre, dans lesquelles j'ai mis la même quantité d'amidon, et j'ai cherché ce qu'il fallait d'iode pour produire un bleu d'une intensité déterminée. Les phénomènes sont, en effet, à peu près les mêmes dans ce cas que pour l'eau pure. Les premières gouttes d'iode ne colorent pas la liqueur, puis prend naissance une teinte bleu faible qui va en se fonçant de plus en plus. Pour l'amener au même degré dans les diverses liqueurs, voici ce qu'il a fallu d'eau d'iode :

| | Dissolution de $NaO, CO^2$. | | Eau d'iode. |
|---|---|---|---|
| | cc | | cc |
| Pour | 25, | il a fallu............ | 6,6 |
| » | 50 | » ............ | 12,6 |
| » | 100 | » ............ | 23,2 |

En retranchant des divers volumes d'eau d'iode versés ce qu'il en faudrait pour produire la même teinte dans un même volume d'eau contenant une même quantité d'amidon que dans les expériences précédentes, c'est-à-dire $0^{cc},15$ dans le premier cas, $0^{cc},35$ dans le second et $0^{cc},9$ dans le troisième, on trouve comme résidus les nombres $6^{cc},45$, $12^{cc},25$ et $22^{cc},3$ correspondant respectivement à 0,0021, 0,0040 et 0,0072 d'iode pur, distraits de leur action sur l'amidon par la présence de l'alcali. En songeant que ces quantités d'iode correspondent la première à 0,0004 de sodium, la seconde à 0,0008, la troisième à 0,0015, sur 0,100, 0,200 et 0,400 du même métal que renferment

les volumes de dissolution de carbonate de soude employé, il est évidemment impossible de songer à une action chimique. Du reste, si l'on admettait la formation d'un iodure, la difficulté d'interpréter l'expérience serait encore plus grande, car il faudrait expliquer pourquoi l'iode a cessé d'agir à un certain moment sur le carbonate de soude pour se porter sur l'amidon, lorsqu'il y avait encore les $\frac{992}{1000}$ du sel non attaqué. De plus, l'affusion de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans les dissolutions alcalines, à peine teintées, fait naître une teinte bleue très-riche, et cette action serait impossible à expliquer dans l'hypothèse de la formation d'un iodure, l'acide chlorhydrique ne décomposant pas l'acide iodhydrique dans des liqueurs aussi étendues [1].

Le sel alcalin agit donc uniquement pour rompre, au profit de l'eau et au détriment de l'amidon, l'équilibre dont je parlais tout à l'heure. Nous allons voir que ce n'est pas la seule substance qui agisse ainsi, et que ce fait n'est pas isolé.

Le retard apporté par le carbonate de soude à la formation de l'iodure d'amidon est plus grand en présence d'un sulfure alcalin. Je me suis servi d'une solution de monosulfure de sodium aussi pur que possible, renfermant par litre 5 grammes de sel cristallisé, et j'ai cherché ce qu'il fallait d'iode pour amener au bleu vif 10 centimètres cubes de cette solution, soit en présence du carbonate de soude, soit en son absence.

| | | | Liqueur d'iode. |
|---|---|---|---|
| cc | | cc | cc |
| 10 | NaS + | 30 eau, exigent........ | 7,4 |
| 10 | NaS + | 30 sol. de NaO, $CO^2$.... | 9,3 |
| 10 | eau + | 30 » .... | 0,4 |

[1] FRESENIUS (*An. quant.* 1re édit. Documents, p. 944) a étudié, en dehors de toute théorie et au point de vue de la pratique des analyses, cette question du retard à la coloration produit par le carbonate de soude. Ses résultats sont analogues aux miens.

Le retard apporté par le carbonate de soude est donc plus grand en présence du sulfure de sodium; il est de 9,3 — 7,4 = 1,9 au lieu de 0,4, ou environ 5 fois plus grand. De plus, il n'est pas proportionnel aux quantités de carbonate de soude en présence. Voici, en effet, les quantités de liqueur d'iode nécessaires pour produire la même teinte bleue avec 10 centimètres cubes de la liqueur de sulfure de sodium déjà étudiée, en présence de quantités variables de dissolution de carbonate de soude à 10 grammes par litre.

| | | | | | | Liqueur d'iode. | Retard. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I.... | 10cc | NaS | + 10cc | eau, exigent. | | 7,45cc | » |
| II.... | 10 | » | + 5 | $NaO, CO^2$ | ... | 8,1 | 0,65 |
| III... | 10 | » | + 10 | » | ... | 8,7 | 1,25 |
| IV... | 10 | » | + 20 | » | ... | 9,6 | 2,15 |
| V.... | 10 | » | + 40 | » | ... | 10,5 | 3,05 |

La quantité d'eau d'iode consommée avant la production du bleu croît donc moins rapidement que la quantité de carbonate de soude. Lorsqu'il n'y a pas de sulfure, au contraire, la proportionnalité existe assez exactement. Il y a donc en présence du sulfure quelque chose de plus subit dans l'action et dans la manière dont se fait le virage au bleu. Le phénomène est subit avec le sulfure de sodium seul, ce qui est naturel, d'après l'action connue de l'iode sur le sulfure; il est encore rapide, mais moins quand il y a du carbonate de soude avec le sulfure : avec ce dernier sel tout seul, ce n'est que peu à peu que la teinte s'avive, et il n'y a pas de virage net. Il est inutile d'insister sur les conséquences pratiques de ces résultats pour les essais volumétriques.

6. En résumé donc, le moment où l'iode commence à agir sur l'amidon est variable avec la nature des éléments qui entrent dans la liqueur. Bien plus, dans certains cas, on reconnaît manifestement une influence du procédé opé-

[redacted]



ratoire, et l'on peut dire, en général, qu'il n'est pas indifférent, pour le résultat définitif, d'opérer par coloration ou décoloration de l'iodure d'amidon. Par exemple, dans les expériences précédentes, en ajoutant 5 centimètres cubes de dissolution de carbonate de soude dans la liqueur n° 1, colorée au moyen de $8^{cc},1$ dissolution d'iode, on n'obtient pas de décoloration. On devrait pourtant en attendre une, en remarquant que cette liqueur n° 1 devient alors identique à la liqueur n° 2, qui a exigé $8^{cc},7$ de la même dissolution d'iode. C'est que l'amidon, qui n'a absorbé l'iode que lorsque la composition du liquide le lui a permis, le retient à son tour et ne le cède qu'avec difficulté. C'est ainsi que le charbon, imprégné d'un sel de cuivre ou de mercure, ne le cède pas ensuite à l'eau pure. Pour la même raison, on n'obtient pas le même résultat suivant qu'on verse la même quantité de solution d'iode dans le carbonate de soude avec addition d'amidon, ou dans l'amidon d'abord, avec addition de carbonate ensuite. La dissolution reste toujours plus foncée dans ce dernier cas.

Enfin, l'influence du temps n'est pas moins nette sur la formation ou la destruction de ces divers états d'équilibre. Généralement, en effet, surtout lorsqu'il y a en présence, à la fois, un sulfure et un sel alcalin, la coloration bleue, obtenue dans le dosage, n'est pas stable : le liquide blanchit rapidement, et il faut ajouter de nouvelles quantités d'iode pour le maintenir bleu. Dans ce cas, l'équilibre a été rompu au détriment de l'amidon. Il est, au contraire, détruit à son avantage, dans les expériences de M. Goppelsrœder citées plus haut, où l'on voit une dissolution originairement incolore, bien que renfermant tout ce qui est nécessaire pour la formation de l'iodure d'amidon, bleuir avec le temps.

7. J'arrive maintenant au phénomène qui a frappé le plus vivement l'attention et au sujet duquel se sont produites les explications les plus nombreuses, et il faut le

[redacted]



dire, quelquefois les plus invraisemblables. Je veux parler de la décoloration de l'iodure d'amidon sous l'influence de la chaleur.

Dégageons d'abord ce phénomène de toutes les complications qui, en somme, lui sont étrangères. On sait que quelquefois l'iodure d'amidon, décoloré sous l'action de la chaleur, ne se recolore pas par le froid. Dans ce cas, il peut y avoir eu simple évaporation de l'iode, mise bien en évidence dans certaines circonstances par M. Baudrimont ([1]), ou transformation de l'iode en acide iodhydrique. Cette dernière réaction a été niée par Pelletier et Fritsche. Il est pourtant facile de la démontrer. Il suffit, en effet, de faire passer dans la liqueur refroidie quelques bulles de chlore, ou d'y verser quelques gouttes d'acide azotique pour voir apparaître, dans la plupart des cas, une couleur aussi foncée qu'avant l'action de la chaleur. Quelques gouttes d'acide sulfurique concentré produisent encore le même effet, en décomposant l'acide iodhydrique ([2]).

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 826.

([2]) L'expérience, qui, au reste, n'est pas nouvelle, se fait très-facilement avec un petit appareil, donnant un dégagement continu de chlore, et que j'ai trouvé d'un usage excellent. Je le décris ici, bien qu'il ne présente rien d'original dans son principe ni dans sa construction, parce que je ne l'ai trouvé décrit nulle part, et que, s'il existe déjà, ce qui est assez probable, il me semble mériter d'être plus répandu.

Il repose sur l'action bien connue exercée par l'acide chlorhydrique sur le chlorure de chaux. Ce dernier corps est contenu dans une éprouvette à dessécher de grandes dimensions dont il remplit toute la capacité. L'ouverture supérieure, garnie d'un bouchon de caoutchouc, reçoit un robinet de verre. La partie inférieure de l'éprouvette, jusqu'au niveau de l'étranglement, est remplie de fragments de verre pilé sur lequel on dispose une couche de sable siliceux grossier. Enfin la tubulure inférieure, munie aussi d'un bouchon de caoutchouc, met l'appareil en communication au moyen d'un tube de caoutchouc avec un flacon tubulé à sa partie inférieure et rempli d'acide chlorhydrique du commerce. Les choses étant en cet état, il suffit d'ouvrir le robinet supérieur pour avoir un dégagement de chlore aussi lent qu'on le veut. Et cela est utile dans les expériences sur l'iodure d'amidon où une bulle de chlore est souvent suffisante et où l'emploi du gaz n'a

Je ne tiendrai donc pas compte des résultats contradictoires obtenus sur ce sujet par Pelletier, Fritsche, Lassaigne, Jacquelain, Langlois, Payen, et je supposerai que ces phénomènes d'évaporation ou d'hydrogénation de l'iode n'interviennent pas, et que la solution d'iode, décolorée par la chaleur, se colore ensuite toute seule par le refroidissement. Il est facile de prévoir, en se reportant à ce qui a été dit plus haut, que ce fait est dû uniquement à ce que l'adhésion moléculaire a cessé à une haute température pour reparaître à une température plus basse.

On peut montrer, en effet, que la température de décoloration est variable et dépend des quantités de matière en présence. Chauffons, en effet, 25 centimètres cubes d'une dissolution d'amidon, renfermant 35 milligrammes de matière avec 30 gouttes d'eau d'iode; la coloration très-foncée disparaît à 55 degrés. A cette température, l'iodure d'amidon semble donc être détruit. Ajoutons pourtant à cette solution chaude 10 gouttes d'iode; la teinte bleue reparaît et ne disparaît plus ensuite qu'à 65 degrés, pour reparaître une seconde fois si l'on ajoute, à cette température, une nouvelle quantité d'iode, et ainsi de suite. Voici les températures approximatives de décoloration de cette même liqueur à laquelle on ajoute de plus en plus d'iode :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Avec | 30 | gouttes d'eau d'iode, | le bleu disparaît à | 55° |
| » | 40 | » | » | 65 |
| » | 60 | » | » | 75 |
| » | 120 | » | » | 78 |
| » | 200 | » | » | 85 |
| » | 280 | » | » | 90 |

pas les inconvénients qu'aurait celui d'une solution chlorée. Le chlorure de chaux forme bientôt une masse collée aux parois de l'éprouvette et laisse au-dessous de lui un espace vide où se dégagent, lorsqu'on ferme le robinet, les dernières bulles de chlore provenant de la portion d'acide chlorhydrique qui imprègne le chlorure. L'appareil ne se détruit pas du reste avec autant de rapidité qu'on pourrait le croire, et j'en ai conservé plus d'un an, sans avoir besoin de leur faire subir la moindre réparation.

[redacted]



On sait d'ailleurs qu'en forçant la quantité d'iode, et surtout en employant non pas des dissolutions limpides, mais de l'empois d'amidon, la teinte bleue peut persister longtemps à 100 degrés sans se détruire. Nous retrouvons donc dans ce phénomène les conditions d'équilibre observées à la température ordinaire. On voit que les mêmes lois rendent compte de tout.

Il est difficile d'admettre, en effet, que l'iode n'existe pas dans le liquide à l'état libre en même temps que l'amidon. D'abord, ainsi que l'a remarqué M. Personne ([1]), si l'on opère avec de l'iodure d'amidon un peu concentré, le liquide décoloré par la chaleur présente la couleur propre de l'iode. Si, de plus, ce corps était transformé, ce ne pourrait être guère qu'en acide iodhydrique; mais, outre qu'il faudrait admettre, dans cette hypothèse, qu'il se produit à froid une décomposition nouvelle de ce dernier acide, on peut démontrer qu'à chaud il n'existe réellement pas. Il suffit pour cela de maintenir une dissolution d'iodure à la température à laquelle elle se décolore, en choisissant pour cela une température aussi basse que possible, et d'y faire passer alors avec ménagement quelques bulles de chlore à l'aide de l'appareil décrit plus haut. Si l'on admet que le chlore agisse à chaud comme à froid sur l'acide iodhydrique, on devra admettre qu'il rendra libre de l'iode et que celui-ci devra colorer la liqueur, puisque une addition directe d'iode le peut. Or, on constate que le courant de chlore est tout à fait sans action, si la quantité d'iode n'est pas trop grande; cependant, le même liquide se colore par refroidissement.

Il y a plus : en présence de l'amidon, l'iode se transforme moins facilement en acide iodhydrique que dans l'eau pure, et l'on obtient des résultats tout différents en chauffant, à la même température, d'un côté un mélange

([1]) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXXIX, 4e série; 1861.

[redacted]



d'eau d'amidon et d'eau d'iode, et de l'autre les mêmes liquides séparés, que l'on mélange seulement lorsqu'ils sont redevenus froids. Dans ce dernier procédé opératoire, la teinte de l'iodure est toujours moins foncée que dans le premier; elle peut même manquer complétement, parce que l'iode, n'étant pas protégé par sa combinaison avec l'amidon, a subi plus aisément sa transformation en acide iodhydrique, forme sous laquelle il s'évapore plus facilement qu'à l'état d'iode, et sous laquelle il est, en outre, sans action sur l'amidon. En effet, quelques bulles de chlore font alors reparaître la couleur. Notons en passant que cette action de l'amidon est inverse de celle qui se produit à la température ordinaire.

8. On peut donc résumer les résultats précédents en disant que le phénomène est le même à froid qu'à chaud. Seulement, dans ce dernier cas, il faut plus d'eau d'iode pour produire le même bleu qu'à une température plus basse. Pour la même raison, il en faudra davantage aux températures de l'été qu'à 0 degré, et une dissolution faiblement teintée, à 20 degrés par exemple, devra se foncer si on la refroidit. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie; seulement, la différence de teinte est moins grande dans ces conditions que pour un même abaissement de température dans les degrés supérieurs de l'échelle thermométrique. Le tableau de la page 278 montre, en effet, que pour élever d'une même quantité la température de disparition de la teinte, il faut ajouter d'autant plus d'eau d'iode que l'on est plus voisin de 100 degrés.

Le corps qu'on a improprement appelé iodure d'amidon n'a donc aucune des allures d'un composé défini. Il ne se forme pas aussitôt que les éléments qui peuvent lui donner naissance se rencontrent; le moment où l'action commence dépend de l'état de dilution de la liqueur, de sa température, de la nature et de la proportion des substances qu'elle contient. C'est un simple phénomène d'ad-

hésion moléculaire, soumis aux mêmes perturbations que tous les autres. J'ajoute qu'il n'est pas isolé et qu'on connaît d'autres substances qui, sous l'action de l'iode, se colorent comme l'amidon. L'une d'elles même se colore en bleu, ainsi que l'a montré M. Damour. C'est le sous-acétate de lanthane gélatineux, que l'on obtient en précipitant par l'ammoniaque l'acétate neutre de lanthane; on obtient ainsi un corps transparent, qui bleuit sous l'action de l'iode. C'est probablement une action de même nature qui explique aussi les résultats de l'expérience dans laquelle M. Payen, humectant de la cellulose d'iode d'abord et d'acide sulfurique concentré ensuite, la voit se colorer en bleu. Il est d'autant moins nécessaire d'admettre qu'il y a dans ce cas formation d'une substance amylacée, que cette même cellulose, ainsi désagrégée et débarrassée par des lavages de l'acide sulfurique, ne se colore pas en bleu, comme le ferait de l'amidon. L'effet est donc dû à une simple adhésion moléculaire, rendue possible par la présence de l'acide sulfurique.

9. Quoi qu'il en soit de l'interprétation que je propose pour tous ces faits, la formation de l'iodure d'amidon est instable et rend assez irrégulières les indications qu'il fournit, dans toutes les analyses volumétriques où il est employé comme témoin de la fin d'une réaction. Si l'on consulte, en effet, sur ce sujet, les traités d'analyse chimique, on constate qu'ils recommandent d'entourer les opérations dans lesquelles entre l'iodure d'amidon de toute espèce de précautions expérimentales, qui peuvent paraître singulières, mais dont il est facile, en se reportant aux résultats précédents, de comprendre l'importance.

Mettons-nous, en effet, dans les conditions les plus favorables, et supposons que ni la substance à doser au moyen de l'action de l'iode, ni le produit de la réaction, ni les matières en présence dans le liquide, n'aient d'influence sur la formation de l'iodure d'amidon. La seule

[redacted]



cause d'erreur sera alors que la teinte bleue ne se produira pas aussitôt qu'il y aura de l'iode en excès dans la liqueur, et qu'il y aura un retard d'autant plus grand que la dilution du liquide sera plus grande ([1]). On arrivera, dans ce cas, à un résultat précis, en retranchant du volume d'iode versé ce qui en est nécessaire pour produire une teinte identique dans un volume d'eau distillée, égal à celui sur lequel on a opéré, avec addition de la même quantité d'amidon.

Mais ce cas hypothétique se présentera très-rarement, et presque toujours il y aura en présence un corps exerçant une influence retardatrice sur la formation de l'iodure d'amidon, corps le plus souvent inconnu dans sa nature et dans ses proportions. Tel est le cas pour le dosage de l'hydrogène sulfuré dans les eaux minérales, pour lequel on recommande expressément de produire, pour avoir la correction à faire, la réaction de l'iodure d'amidon dans une égale quantité d'un liquide privé d'hydrogène sulfuré ou de sulfure soluble, mais de composition aussi semblable que possible à celle de l'eau étudiée ([2]). Il est évident que ces précautions, déjà très-difficiles à prendre, ne suffiront même pas, attendu que nous avons vu, par exemple, le carbonate de soude exercer un effet retardateur plus grand quand il y a en même temps de l'hydrogène sulfuré que lorsqu'il n'y en a pas. Si donc il existe dans les eaux à étudier un sel alcalin, ce qui est d'ordinaire le cas, son effet ne sera pas le même dans l'eau minérale et dans l'eau artificielle qu'on lui substituera pour produire la réaction de l'iode sur l'amidon.

Si l'on veut bien songer que cette réaction, qui, dans le cas dont je viens de parler, est en retard et se produit lorsque le phénomène principal du dosage est terminé, peut

---

([1]) *Cf.* Fresenius, *Chimie quant.*, trad. Forthomme, p. 946. — Mohr, *Analyse par les liqueurs titrées*, p. 345.

([2]) Fresenius, *loc. cit.*, p. 408.

[redacted]



quelquefois être en avance et précéder la transformation complète des corps à doser, ainsi que cela arrive dans le dosage de l'étain à l'état de protochlorure ([1]), on admettra que toutes les analyses dans lesquelles l'iodure d'amidon est mis en jeu portent en elles-mêmes une cause d'erreur qui, dans certains cas, a dû beaucoup influer sur les résultats.

10. On peut néanmoins indiquer les conditions dans lesquelles les réactions sont les plus nettes et les plus précises; ce sont celles dans lesquelles la liqueur, à la fin de l'opération, est la plus voisine possible de l'état de neutralité. Si l'on a, par exemple, affaire à un sulfure soluble, tel que le monosulfure de sodium, la liqueur, à la fin, est parfaitement neutre, à cause de la formation d'iodure de sodium et du dépôt de soufre, et le virement de l'iodure d'amidon est aussi régulier que possible. Tel ne serait pas le cas, si le corps à doser était de l'acide sulfhydrique libre. L'agitation du liquide pendant l'opération le fait disparaître peu à peu; l'acide iodhydrique qui se forme en chasse une nouvelle portion, et l'on trouve toujours par ce procédé un résultat inférieur à la quantité réelle. Si l'on essaye de donner de la stabilité à la liqueur, en y ajoutant du carbonate de soude, on se heurte à la difficulté signalée plus haut, difficulté qu'on ne peut faire disparaître qu'en versant juste la quantité de carbonate de soude nécessaire pour satisfaire à l'équation suivante :

$$HS + I + 2NaO, CO^2 = NaOHO, 2CO^2 + NaI + S,$$

c'est-à-dire que la quantité de carbonate de soude à introduire devra être de deux équivalents pour 1 équivalent du sulfure. A cette condition on aura, à la fin de l'opération, du bicarbonate, qui est sans action. On fera donc un premier dosage approximatif pour avoir une idée de la quantité d'hydrogène sulfuré, et l'on ajoutera ensuite la quantité

([1]) Mohr, *loc. cit.*, p. 349.

[redacted]



voulue de carbonate de soude dissous dans aussi peu d'eau que possible.

De même pour les dosages dans lesquels entre l'acide arsénieux. L'oxydation de cet acide, au moyen de l'iode, ne se fait bien que dans une liqueur alcaline; mais il importe qu'elle ne le soit pas trop, et quoi qu'en dise Mohr dans son *Traité d'analyse* [1], lorsqu'il y a trop de ce sel le virage est lent et se fait beaucoup trop tard. Il ne faut pas non plus qu'il y en ait trop peu, car la liqueur devient bientôt acide, d'abord à cause de la formation d'acide iodhydrique, ensuite parce que l'acide arsénique sature plus de base que l'acide arsénieux, et à partir de ce moment chaque goutte en tombant colore le tout en bleu, mais en bleu non persistant. Il faut donc que la quantité de carbonate de soude soit telle que la liqueur soit à peu près neutre à la fin de l'opération [2], ou mieux encore, ainsi que le recommande Mohr, ajouter du bicarbonate de soude, qui n'empêche pas cette fois la réaction, et qui peut être en léger excès sans inconvénient.

## UNE EXPÉRIENCE RELATIVE A LA QUESTION DE LA VAPEUR VÉSICULAIRE;

Par M. J. PLATEAU,
Membre de l'Académie royale de Belgique.

On sait, d'après un travail de M. Duprez [3], que lorsqu'un vase plein d'eau est retourné, l'orifice ouvert en bas, il n'est pas nécessaire, pour que l'eau y demeure suspendue, que cet orifice soit très-étroit : à l'aide de précautions particulières, M. Duprez a soutenu ainsi l'eau dans un tube

(1) Mohr, *loc. cit.*, p. 323, dit que le carbonate de soude ne détruit pas la couleur bleue de l'iodure d'amidon; cela est exact, comme nous l'avons vu p. 9, mais nous avons vu aussi qu'il l'empêche de se former lorsqu'il est présent, et que ces deux effets ne sont pas contradictoires.

(2) Fresenius, *loc. cit.*, Documents, p. 945.

(3) *Mémoire sur un cas particulier de l'équilibre des liquides* (*Mémoires de l'Académie*, t. XXVI; 1851, et t. XXVIII; 1854).

[redacted]



vertical ayant près de 20 millimètres de diamètre intérieur.

Cela étant, supposons que, de l'eau étant suspendue de la sorte avec une surface libre qui regarde le sol, on mette en contact avec cette surface une très-petite bulle creuse d'eau; l'air qu'elle contient devra aussitôt être chassé, par la pression de son enveloppe, dans l'intérieur du liquide, à travers lequel il s'élèvera ensuite en vertu de sa légèreté spécifique. C'est, du reste, ce que j'ai vérifié par l'expérience : on a pris un petit tube de verre de 4 millimètres à peu près de diamètre intérieur, effilé à une extrémité de manière à y présenter un orifice d'environ $0^{mm},4$ de diamètre, et l'on a fermé ce tube à son extrémité large au moyen d'un bouchon de liége enduit de saindoux; en touchant la pointe de l'effilement avec un morceau de papier à filtre imbibé d'eau distillée, on parvient à introduire dans le petit orifice une colonne de ce liquide ayant au plus 1 millimètre de longueur; alors, en enfonçant le bouchon avec précaution, on voit apparaître à l'orifice effilé une bulle creuse, qui peut avoir moins de 1 millimètre de diamètre, et qui persiste en général sept à huit secondes. Pour cette opération, la partie large du tube doit être entourée de plusieurs couches d'une étoffe non conductrice, afin d'empêcher l'influence de la chaleur des doigts. Ayant ainsi la faculté de se procurer de très-petites bulles creuses d'eau, on a suspendu de l'eau dans un tube de verre maintenu verticalement à l'aide d'un support convenable. Ce tube n'avait que 1 centimètre de diamètre intérieur; avec un semblable diamètre, la suspension s'opère très-aisément : il suffit, après avoir rempli d'eau le tube, de le fermer en appliquant simplement sur l'orifice un morceau de papier; puis, lorsqu'il est retourné et fixé, de faire glisser latéralement le morceau de papier, pour laisser l'orifice libre. On a produit ensuite, par le procédé indiqué ci-dessus, une bulle creuse d'eau de moins de 1 millimètre de diamètre, et on l'a transportée sous la surface libre de l'eau suspendue; or, aussitôt le contact établi avec cette surface, la

petite bulle s'est détachée de l'orifice effilé, et l'air qu'elle contenait, pénétrant dans le liquide, a monté à travers celui-ci; l'expérience répétée plusieurs fois a toujours donné le même résultat.

Maintenant imaginons que, d'une certaine distance au-dessous de la surface de l'eau suspendue, monte un courant de vapeur d'eau visible. Si cette vapeur se compose de vésicules, chacune de celles qui viendront se mettre en contact avec la surface liquide, devra introduire dans l'eau une bulle d'air microscopique, qui prendra aussitôt un mouvement ascensionnel, de sorte que l'ensemble de ces petites bulles devra former, dans l'eau du tube, un nuage qui s'y élèvera lentement et en altérera la transparence.

Or M. Duprez a bien voulu, à ma prière, essayer l'expérience. L'eau était suspendue dans un tube en verre de 13 millimètres de diamètre intérieur; un petit vase en métal, présentant un orifice de plusieurs centimètres de diamètre et contenant une certaine quantité d'eau, était installé sur une lampe au-dessous de la surface libre de l'eau du tube; l'orifice de la bouilloire était à 12 centimètres environ de cette surface. On a obtenu ainsi une ébullition continue, et un courant de vapeur visible s'élevant vers la surface de l'eau suspendue; mais, bien que l'expérience ait été prolongée pendant une demi-heure, aucun nuage ne s'est montré dans l'eau du tube. La vapeur venait se condenser sur la paroi extérieure de celui-ci, qu'il fallait essuyer de temps à autre, mais l'eau intérieure conservait toute sa transparence.

Il me paraît bien difficile, d'après cela, de conserver encore un doute sur la non-existence de l'état vésiculaire. En effet, il n'y aurait ici, me semble-t-il, que trois objections à présenter : on pourrait dire ou bien que les bulles d'air, en pénétrant dans l'eau, s'y dissolvent à cause de leur extrême petitesse et de la pression capillaire considérable qu'elles éprouvent de la part du liquide ambiant; ou bien que toutes les vésicules éclatent en atteignant la sur-

[redacted]



face de l'eau; ou bien enfin qu'elles roulent sous cette surface dont elles demeurent séparées par une mince couche d'air ou de vapeur gazeuse, jusqu'à ce qu'elles arrivent au bord extérieur du tube, pour s'échapper ensuite dans l'air environnant.

Mais la première de ces suppositions doit nécessairement être rejetée, car d'abord l'eau du tube avait été préalablement agitée pendant longtemps avec de l'air, pour l'en bien saturer, et, en second lieu, pendant qu'elle était soumise à l'action de la vapeur, elle s'échauffait, et devait perdre ainsi ce qui pouvait lui rester de faculté dissolvante; aussi voyait-on, après quelque temps, des bulles d'air relativement grosses se former sur la paroi intérieure du tube vers le haut de celui-ci, c'est-à-dire là où se rendait la portion la plus chaude de l'eau.

La seconde supposition, sans être tout à fait inadmissible, est, du moins, bien peu probable : on a vu que nos petites bulles de moins de 1 millimètre n'éclataient nullement au contact de la surface de l'eau; pourquoi en serait-il autrement de toutes les vésicules? Dira-t-on que leur enveloppe est beaucoup plus mince que celle de nos petites bulles? Mais, si les vésicules existent, leurs enveloppes doivent être assez épaisses pour être incolores, sans quoi un nuage éclairé par le soleil n'aurait pas un éclat si vif; elles doivent, d'ailleurs, avoir une grande persistance, vu la longue durée des gros nuages.

Enfin, quant à la troisième supposition, est-il vraisemblable que toutes les vésicules puissent rouler sous la surface de l'eau, sans qu'une partie au moins vienne la toucher? D'ailleurs M. Duprez a répété l'expérience, en faisant en sorte, par ses procédés, que cette surface fût concave et se maintînt telle malgré l'augmentation de volume du liquide due à la dilatation par la chaleur et à la condensation de la vapeur; or, dans ce cas, un grand nombre de vésicules auraient dû rouler vers le sommet de la concavité, s'y accumuler, et conséquemment se mettre bientôt

[redacted]



en contact avec la surface liquide; et cependant rien n'a été changé au résultat, aucun nuage n'a troublé la transparence de l'eau.

Je regarde donc l'expérience ci-dessus comme constituant, sinon une preuve convaincante, du moins un argument très-puissant contre l'hypothèse de l'état vésiculaire.

L'une des principales objections qu'on a élevées contre l'état vésiculaire, c'est que l'air contenu dans une vésicule serait soumis, de la part de la pellicule liquide, à une pression considérable, d'où résulterait que cet air se dissoudrait dans la pellicule, puis passerait de là à l'extérieur, et qu'ainsi la vésicule serait bientôt réduite à une petite sphère pleine. Or [1] quand on développe sur la surface d'une solution de savon de Marseille, formée d'une partie de ce savon et de quarante parties d'eau distillée, une calotte laminaire d'un centimètre environ de diamètre, et que cette calotte est maintenue dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, elle persiste quelquefois au delà de vingt-quatre heures, après être devenue entièrement noire, et, dans ce cas, on assiste à un phénomène curieux : la calotte décroît progressivement, et finit par s'annuler; d'où il suit que l'air emprisonné a passé peu à peu à travers la lame. A la vérité, cette lame est beaucoup plus mince que celle qui constituerait une vésicule; mais, d'autre part, la théorie indique, d'après la différence des liquides et des diamètres, qu'à l'intérieur d'une vésicule d'eau la pression serait plus de mille fois aussi forte qu'à l'intérieur de notre calotte d'eau de savon quand celle-ci a ses dimensions originaires.

---

(1) *Sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur*, 8e série.

[redacted]



# RAPPORT, AU NOM DU COMITÉ DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, SUR UNE MODIFICATION PROPOSÉE POUR LA PILE DE BUNSEN;

Par M. Félix LEBLANC.

---

A la suite de quelques expériences faites en 1853 au laboratoire de chimie de l'École Polytechnique par M. Guignet, ancien élève de cette École, et qui avaient trait à l'emploi de liquides autres que l'acide azotique pour la pile de Bunsen, M. Leyris, alors attaché au service du laboratoire de chimie, essaya d'employer l'acide chlorhydrique en remplacement de l'acide azotique au pôle positif. Il obtint tout d'abord des effets qui parurent assez énergiques.

Des premiers essais de vérification qui furent faits par les soins de M. Cloëz, l'un des répétiteurs de chimie, il parut résulter :

1° Que l'augmentation observée dans l'intensité du courant de la pile, par la substitution de l'acide chlorhydrique à l'acide azotique, ne persistait pas longtemps et que les effets tombaient bientôt au-dessous de ceux que peut produire l'acide azotique seul, toutes choses restant égales d'ailleurs ;

2° Que les effets constatés d'abord ne se reproduisaient pas lorsque les charbons employés au pôle positif étaient neufs et n'avaient pas été préalablement imprégnés d'acide azotique pour le service de la pile de Bunsen fonctionnant dans les conditions ordinaires.

L'imprégnation préalable des charbons par l'acide azotique donnait lieu à un courant souvent assez intense dans la première phase de l'expérience, lorsque ces charbons

étaient ensuite plongés dans l'acide chlorhydrique fumant, contenu dans le vase poreux.

L'acide chlorhydrique seul donnait, avec des charbons neufs, des effets très-inférieurs à ceux qui étaient fournis par l'acide azotique employé seul au pôle positif.

Ces effets furent constatés à l'aide du voltamètre à gaz.

Il était donc naturel d'attribuer à l'action mutuelle de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique les effets favorables observés fortuitement par M. Leyris, et d'arriver à essayer l'emploi d'une espèce d'eau régale, dont les proportions les plus convenables à adopter dans la pratique semblaient être fixées par quelques tâtonnements. M. Leyris, éclairé par ces premiers faits constatés sous ses yeux, se hâta de demander une addition au brevet qu'il avait pris et qui ne mentionnait que l'emploi de l'acide chlorhydrique seul au pôle positif.

Sur ces entrefaites, et à la demande de M. le professeur Regnault, M. Christofle voulut bien faire exécuter, dans ses beaux ateliers de dorure et d'argenture électrique, quelques expériences comparatives destinées à juger la valeur de l'emploi de l'acide chlorhydrique seul, ou mélangé avec l'acide azotique, pour remplacer l'acide azotique concentré, employé seul au pôle positif dans le système ordinaire des piles de Bunsen qui fonctionnent dans l'établissement.

Ce mode d'expérimentation semblait de nature à fournir une solution pratique et directe de la question à examiner, puisqu'au point de vue de M. Leyris il s'agissait d'obtenir un plus grand effet utile avec une moindre dépense dans le travail industriel de la pile de Bunsen.

M. Bouilhet, ingénieur civil et directeur des ateliers de dorure et argenture électrique de M. Christofle, s'est chargé des expériences et en a résumé les résultats dans une Note adressée à M. le directeur des études de l'École Polytechnique.

[redacted]



Nous allons en rappeler les principaux résultats.

M. Bouilhet a opéré sur deux cuves de la fabrique contenant des bains de cyanure double d'argent et de potassium.

Les objets à argenter étaient des couverts plongés dans la dissolution et communiquant avec le pôle négatif d'une pile de Bunsen. Des feuilles d'argent en communication avec le pôle positif de la pile servaient d'anode soluble.

Dans les expériences comparatives, on a opéré autant que possible avec des surfaces semblables.

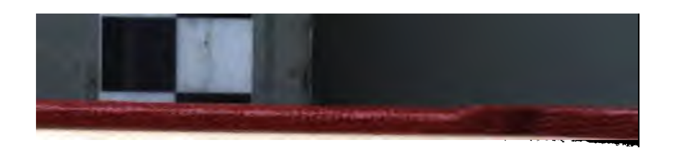
On a employé des couverts, attendu que le dépôt d'argent sur plaques destinées au daguerréotype donnait des résultats peu favorables à la qualité, lorsqu'on substituait à l'acide azotique le nouveau mélange des deux acides.

Dès les premières expériences, il fut évident que l'emploi de l'acide chlorhydrique seul au pôle positif de la pile devait être abandonné, et on reconnut la nécessité d'ajouter de l'acide azotique à l'acide chlorhydrique.

Dans les expériences qui font l'objet de la Note de M. Bouilhet, il y avait dans chaque vase poreux 600 centimètres cubes d'acide azotique concentré pour 1000 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant.

Le travail des piles, ainsi amorcées, a donné, pendant les premières heures, un travail supérieur à celui des anciennes piles, dans le rapport de 92 à 83, en ramenant les dépôts à la même unité de temps; mais, dans la seconde période, le dépôt moyen s'est trouvé plus fort, pour les anciennes piles, dans le rapport de 71 à 55, en moyenne.

Dans une seconde expérience faite sur une autre cuve, les quantités moyennes d'argent déposé respectivement par la nouvelle et par l'ancienne pile ont été :: 56 : 51, dans le même temps et pendant la première période; ce résultat a été estimé d'après une durée plus longue que dans l'expérience précédente.





Mais en considérant les expériences pendant toute leur durée, M. Bouilhet a trouvé un dépôt moindre pour la nouvelle pile que pour l'ancienne.

Voici au surplus les conclusions textuelles de sa Note :

1° Que les piles à acide chlorhydrique seul donnent peu ou pas de résultats manufacturiers. Leur tension est très-faible, et dès qu'une résistance un peu forte s'oppose au passage du courant, une action secondaire a lieu.

2° Que la seconde disposition, avec 600 centimètres cubes d'acide azotique pour 1000 d'acide chlorhydrique, vaut mieux, mais ne donne pas de résultats égaux à ceux de la pile de Bunsen; qu'elle est susceptible, dans les premiers moments de son action, de produire un travail plus considérable, mais que la quantité d'électricité qu'elle fournit diminue rapidement.

3° Que ce manque de constance ne permet pas de l'employer d'une manière plus utile que la pile de Bunsen; que, par conséquent, on pourrait s'en servir dans certains cas où l'on aurait besoin d'une grande quantité d'électricité dans un moment donné, mais cet usage serait dispendieux; que la moindre oxydation des points de contact empêche le courant de passer, et que les différences de température ont plus d'influence sur cette pile que sur celle de Bunsen; que les vapeurs nitreuses et chlorées sont très-abondantes et rendent l'entretien et la mise en marche des couples très-difficile.

Le Comité de physique et de chimie de l'École Polytechnique a soumis à une série d'expériences, faites dans le laboratoire de chimie de cette Ecole, la question de l'emploi de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale au pôle positif de la pile, pour remplacer l'acide azotique dans la pile de Bunsen ordinaire.

On se proposait de contrôler les résultats des expériences de M. Bouilhet, autant qu'il est permis de comparer des expériences faites en fabrique à des expériences de labora-

toire, et de chercher les conditions qui pourraient présenter les effets les plus favorables pour augmenter l'intensité d'action de cette pile ou pour régulariser ses effets.

Il fallait s'attacher à opérer, pour chaque système de piles, dans des conditions aussi comparables que possible.

Dès l'abord, il y avait lieu de pressentir quelques difficultés pour arriver à une solution bien nette. Les expériences faites sur une petite échelle, avec des couples identiques construits *ad hoc* et en employant des moyens de mesures délicats, auraient conduit à des résultats plus comparables entre eux; mais il eût été plus difficile d'opposer les conclusions fournies par des expériences purement scientifiques aux résultats des essais exécutés sur une échelle industrielle.

On s'est décidé à opérer avec des éléments de Bunsen, tels que les fournit le commerce. En raison des irrégularités que l'on pouvait craindre dans l'emploi de couples semblables en apparence, on se décida à faire fonctionner une série de couples, chacun isolément et dans des conditions aussi semblables que possible, afin de déduire des expériences d'un pareil groupe une moyenne comparable aux effets d'un autre groupe de couples semblables et fonctionnant de la même manière que les précédents, sauf l'emploi d'eau régale au lieu d'acide azotique.

Quelques-unes des causes de variation tenant à la constitution même des couples, semblables en apparence, pouvaient être prévues d'avance; quelques autres ont été reconnues dans le cours des expériences.

Nous les résumerons dans les lignes suivantes :

L'homogénéité du zinc n'est pas parfaite dans un même élément, et d'un élément à l'autre.

Lors même que le métal est amalgamé avec soin, il peut y avoir corrosion inégale et augmentation dans la quantité de zinc dissous, sans augmentation de l'intensité du courant.

[redacted]



Les charbons ne sont pas physiquement identiques. On sait qu'ils sont actuellement fabriqués avec du poussier de coke agglutiné par de l'huile de goudron de houille, à la manière du charbon dit *de Paris*. Leur porosité peut varier d'un morceau à l'autre, ce qui peut influer sur les réactions chimiques en présence de l'hydrogène naissant et des réactifs destinés à agir sur ce gaz au pôle positif. Ces charbons contiennent toujours du protosulfure de fer et en quantité variable ([1]).

La porosité des vases de porcelaine dégourdie est variable, les conditions de leur cuisson pouvant être différentes.

C'est à travers ces influences perturbatrices que l'on a essayé d'expérimenter, persuadés que quelques conclusions pourraient néanmoins ressortir de cette étude, à la condition de multiplier les expériences.

Pour estimer l'intensité du courant, on n'a pas cru devoir recourir aux appareils rhéométriques, tels que *boussoles de sinus* ou *de tangentes*. Ces moyens délicats (en supposant même comparables les éléments voltaïques en expérience) n'auraient pas conduit à estimer le *travail moyen de la pile* (si l'on peut s'exprimer ainsi) pendant toute la durée de son action.

On a préféré recourir aux estimations déduites des *électrolyses*. On a d'abord opéré avec des voltamètres à gaz, mais les expériences prolongées ont surtout porté sur la précipitation du cuivre opérée sous l'influence du courant agissant sur une dissolution saturée de sulfate de cuivre, en rendant les conditions aussi comparables que possible de part et d'autre.

---

([1]) La présence du protosulfure de fer entraîne un dégagement d'acide sulfhydrique très-prononcé, lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique seul au pôle positif. Lorsque l'acide azotique est employé seul au contact du charbon, on remarque, en prolongeant l'expérience, un dépôt ocreux d'oxyde ou de sous-sels de fer, qui empâte les pores du charbon. Cet effet n'a pas lieu avec l'eau régale qui maintient le fer en dissolution.

[redacted]



Les couples de Bunsen employés étaient ceux du petit modèle de M. Deleuil. Lorsqu'ils fonctionnaient comme pile de Bunsen ordinaire, ils étaient amorcés avec de l'acide sulfurique concentré étendu de 9 fois son volume d'eau, au pôle négatif, et avec de l'acide azotique à 36 degrés de Beaumé au pôle positif.

Lorsqu'on faisait usage de la pile à eau régale, l'acide employé au pôle négatif restait le même que dans le système précédent; on remplaçait seulement l'acide azotique par un mélange de deux volumes d'acide chlorhydrique fumant et de 1 volume d'acide azotique du commerce.

Ces proportions sont celles que M. Leyris a signalées comme étant les plus convenables; elles sont mentionnées dans l'addition prise à son brevet primitif; ce mélange diffère, d'ailleurs, peu de celui auquel s'était arrêté M. Bouilhet dans ses expérienees. Dans ces conditions, les piles à eau régale donnent un courant qui dure au moins aussi longtemps que celui des piles de Bunsen amorcées à la manière ordinaire, toutes choses restant égales d'ailleurs.

En définitive, pour comparer les piles amorcées suivant l'un ou l'autre mode, on a institué un double système d'expériences :

1° En estimant l'effet de chaque pile au voltamètre à gaz, c'est-à-dire en mesurant la quantité de gaz dégagé dans un temps donné par suite de la décomposition de l'eau par le courant;

2° En évaluant, pour chaque système de pile, la quantité de métal déposé et provenant d'une dissolution métallique maintenue saturée et soumise à l'action décomposante du courant.

On a fait choix d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre.

Dans l'un et dans l'autre système d'expériences, les zincs ont été pesés avant et après pour connaître le poids de métal consommé.

[redacted]



C'est à cette dernière méthode qu'on s'est attaché de préférence, par la suite, et qui a donné lieu au plus grand nombre d'expériences. On produit ainsi des effets électrochimiques plus réguliers avec un courant de moindre intensité et permettant d'opérer même avec un seul élément, circonstance qui n'est guère réalisable avec l'emploi du voltamètre à gaz, qui exige une tension plus forte pour réaliser l'électrolyse de l'eau. En outre, cette méthode, se rapprochant beaucoup des conditions de l'emploi pratique de la pile dans l'industrie, devait sembler préférable.

### *Expériences au voltamètre à gaz.*

Des batteries semblables communiquaient par des conducteurs en cuivre de même longueur et de même section avec les deux électrodes en platine plongeant dans l'eau acidulée par de l'acide sulfurique pur. Ces électrodes étaient formées par des lames de platine de 75 millimètres carrés de surface, environ, et d'un $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur; elles étaient scellées dans des tubes de verre creux et recourbés, contenant intérieurement du mercure, pour recevoir les deux conducteurs terminés par des fils de cuivre communiquant avec les pôles de la pile.

On s'était attaché à rendre les expériences aussi comparables que possible de part et d'autre : ainsi, il y avait même surface d'électrode, même distance entre les deux électrodes pour chaque voltamètre, même composition du liquide acidulé soumis à l'électrolyse, les conditions étant semblables d'ailleurs quant à la longueur et à la section du circuit métallique [1].

Les expériences ont été faites avec des systèmes de 2 couples, de 5 couples et de 8 couples. Chaque système était double pour examiner comparativement l'effet de la

---

[1] La première expérience résultant de l'emploi du voltamètre fait exception ; la construction définitive du système n'avait pas encore été arrêtée.

[redacted]



pile de Bunsen fonctionnant avec l'acide azotique seul ou avec l'eau régale au pôle positif. Les résultats des expériences sont consignés aux tableaux VI, VII et VIII, p. 320 à 322.

L'expérience du tableau VI indique une plus forte consommation de zinc pour la pile à eau régale et un courant plus énergique pendant la première moitié de la durée de l'expérience; le courant a été ensuite en s'affaiblissant plus rapidement que pour la pile à acide azotique. Cette expérience présente le résultat le plus favorable qui ait été obtenu pour la pile à eau régale [1]: on verra, par les tableaux VII et VIII, que l'inégalité a été moindre entre les effets de chaque système de pile. Dans l'expérience du tableau VIII, c'est la pile à acide azotique qui a fourni, dès le commencement, le courant le plus énergique, et ce n'est que vers la fin, lorsque le courant s'affaiblit beaucoup des deux côtés, que la pile à eau régale agit comparativement avec plus de force sur le liquide du voltamètre. C'est un effet qui s'observe dès que le dépôt ocreux commence à se faire sur le charbon imprégné d'acide azotique, dépôt qui ne s'observe pas sur les charbons baignés par l'eau régale.

Une circonstance à signaler, qui semble pouvoir concourir à expliquer la divergence des résultats, c'est que la première expérience avait été mise en activité par un temps froid, avec une eau régale faite depuis quelque temps et dont les éléments avaient déjà réagi, ce qu'annonçaient la couleur et l'odeur.

La température étant basse, les principes volatils tenus en dissolution avaient moins de tendance à s'échapper avant d'avoir réagi sur l'hydrogène au pôle positif [2].

---

(1) Il est hors de rapport avec tout ce que l'on a obtenu depuis. Les variations de la même pile, en remplaçant l'acide azotique par l'eau régale, sans autre condition changée, n'ont jamais donné, à beaucoup près, de changements de cet ordre.

(2) En opérant ainsi, on perd l'avantage d'une expérience prolongée,

[redacted]



Dans les expériences des tableaux VI et VII, pages 320 et 321, faites à une température plus élevée, le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique était fait dans le vase poreux même.

Sans vouloir attacher trop d'importance aux résultats des expériences avec le voltamètre à gaz et que l'on n'a pas jugé convenable de poursuivre, on peut remarquer déjà qu'elles semblent indiquer que les effets de la pile à eau régale sont plus incertains que ceux de la pile de Bunsen; qu'ils sont dans la dépendance de la température; que, dans les circonstances ordinaires d'expérimentation, l'accroissement d'effet dû à la présence de l'acide chlorhydrique dans l'acide azotique est ordinairement peu notable, lorsqu'il se manifeste, et qu'il est souvent de l'ordre des différences qui peuvent se présenter d'un couple de Bunsen à l'autre, amorcés par les mêmes liquides. Dans tous les cas, l'effet diminue au bout d'un certain temps, et plus rapidement pour les piles à eau régale que pour les piles à acide azotique. Ce n'est que vers la fin et lorsqu'un dépôt ocreux commence à se faire dans les vases poreux contenant l'acide azotique, pour les piles ordinaires, que l'autre pile reprend l'avantage, mais cet effet correspond à un moment où le courant est devenu très-faible.

Ces expériences n'étaient pas assez concluantes pour permettre une opinion définitive [1]. Les réactions qui s'opèrent dans le liquide du voltamètre, la polarité et l'altération des électrodes, diverses considérations, en un mot, ont fait qu'on a renoncé à multiplier et à régulariser ce genre

---

parce que les charbons imprégnés d'eau régale ne peuvent plus être expérimentés avec l'acide azotique; mais on peut conclure avec plus de confiance à la différence d'intensité d'action, dans un moment donné, avec l'un ou l'autre système.

[1] Deux batteries montées à l'acide azotique, qui s'accordaient au commencement pour la quantité de gaz dégagé dans le même temps, ont cessé de s'accorder dans la suite des expériences. Il en a été de même pour un double système à eau régale.

[redacted]



d'expériences, pour adopter un autre système de comparaison fondé sur des actions plus simples et permettant d'évaluer plus facilement le travail de la pile, pendant toute la durée de la production du courant.

### *Expériences sur la précipitation du cuivre.*

Les expériences consignées aux tableaux I à V (pages 307 à 319) ont été faites avec des disques de cuivre rouge poli, de même surface ($0^m,05$ de diamètre environ), fixés à des tiges également de cuivre et plongeant dans une dissolution saturée de sulfate de cuivre. Ils communiquaient avec les pôles de la pile.

L'une des électrodes, un peu plus épaisse que l'autre, se corrodait au pôle positif, au fur et à mesure que le dépôt de cuivre s'opérait sur l'électrode négative sous l'influence du courant.

Dans les expériences comparatives faites avec les deux systèmes de piles, les disques avaient la même surface et étaient placés à la même distance dans le bain. On s'arrangeait pour qu'il ne pût y avoir échauffement sensible de la dissolution et pour modérer le courant, de manière à obtenir un dépôt adhérent, permettant la pesée facile de l'électrode.

Comme vérification, on a souvent pesé l'électrode positive soluble. La perte de poids coïncidait généralement, à 1 ou 2 pour 100 près, avec l'accroissement de poids de l'électrode négative. On remarque toujours la formation d'un peu de sous-sulfate de cuivre et d'un dépôt d'oxyde noir de cuivre, ou de protoxyde hydraté jaune, ou enfin de protoxyde anhydre rouge sur l'anode soluble.

Les conditions de la première expérience et ses résultats sont consignés au tableau I.

On opérait, pour chaque système, avec un groupe de 5 couples, mais fonctionnant chacun isolément. Nous de-

vons faire remarquer que le mélange des acides chlorhydrique et azotique n'avait pas été fait, au moment, dans le vase poreux, mais qu'il avait été fait depuis quelques jours. La température était de 15 à 16 degrés. En remplissant les vases poreux avec cette eau régale, on avait à souffrir du dégagement de chlore et d'acide chlorazotique, avant même la mise en activité des piles.

En examinant les résultats consignés dans le tableau et en faisant abstraction de quelques inégalités, on voit qu'il y a généralement peu de différences entre les quantités de cuivre déposé, en moyenne, par l'un et l'autre système de pile, en considérant une durée de vingt-huit heures.

*Première période :* 28 *heures.*

$24^{\text{gr}},5$ pour la pile à eau régale.
25,6 pour la pile à acide azotique.

Dans la seconde période, différant peu de la première, le dépôt moyen, par élément, a été de :

*Deuxième période :* 21 *heures.*

$13^{\text{gr}},2$ pour la pile à eau régale.
22,1 pour la pile à acide azotique.

Dans la troisième et la quatrième période, où le courant était très-affaibli de part et d'autre :

*Troisième période :* 26 *heures.*

$2^{\text{gr}},8$ pour la pile à eau régale.
1,67 pour la pile à acide azotique.

*Quatrième période :* 20 *heures.*

$1^{\text{gr}},66$ pour la pile à eau régale.
0,71 pour la pile à acide azotique.

[redacted]



En résumé, le dépôt moyen a été, en quatre-vingt-quinze heures :

| | Cuivre déposé. | Zinc consommé par élément. |
| --- | --- | --- |
| | gr | gr |
| Pile à eau régale........... | 42,33 | 77,3 |
| Pile de Bunsen ordinaire.... | 51,77 | 74,5 |

Cette expérience donne, en moyenne, plus de cuivre déposé pour la pile à acide azotique que pour la pile à eau régale. Cette dernière a consommé plus de zinc.

| | Zinc consommé. |
| --- | --- |
| Pour 1000 de cuivre déposé. | 1438, pile à acide azotique. |
| | 1826, pile à eau régale. |

Les conducteurs métalliques s'attaquent rapidement et d'une manière bien plus prononcée avec la pile où l'eau régale remplace l'acide azotique. Il se forme un dépôt verdâtre de chlorure ou d'oxychlorure de cuivre, qui tend à rendre moins parfaits les contacts métalliques des conducteurs avec les pôles, notamment avec le pôle positif. Cette circonstance, jointe à la plus grande consommation de zinc, serait de nature à diminuer de beaucoup, si ce n'est à annuler, l'économie de la substitution partielle de l'acide chlorhydrique à l'acide azotique. Diverses circonstances empêchent d'ailleurs que l'eau régale donne toujours des résultats bien identiques.

Dans les expériences qui vont suivre, on a employé un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique fait au moment dans le vase poreux (1). La température était d'environ 16 degrés. Ces expériences sont relatées aux tableaux II et III (pages 311 à 315).

Au lieu de faire fonctionner des groupes d'un seul couple, on a employé deux systèmes de batteries de plusieurs éléments pour déduire un résultat moyen.

(1) On fermait immédiatement le circuit.

L'intensité du courant se trouvant augmentée, il a fallu, pour empêcher l'échauffement et obtenir un dépôt métallique adhérent, augmenter la surface des électrodes et le volume de la dissolution de sulfate de cuivre. Les électrodes employées étaient toujours en cuivre rouge poli de 144 centimètres carrés de surface, maintenues à la même distance dans le bain. A chaque expérience, on employait des charbons neufs [1]. Le courant était prolongé jusqu'à ce que le dépôt métallique devînt insensible.

Les expériences déjà commencées étaient interrompues quand on remarquait que des éléments zincs amalgamés devenaient effervescents.

L'expérience du tableau II (pages 311 et 312) a été faite avec 3 couples pour chaque système de piles.

Voici les résultats :

| En 136 heures $\frac{1}{2}$. | Pile ordinaire. | Pile à eau régale. |
|---|---|---|
| Cuivre déposé | $66^{gr},9$ | $69^{gr},7$ |
| Zinc consommé | 245 | 272 |
| Soit pour 1000 de cuivre déposé. | 3657 | 3885 |

Cette même expérience constate que, pendant les sept premières heures, environ, la pile à eau régale a déposé une quantité de cuivre surpassant de $\frac{1}{12}$ environ le poids du cuivre déposé par la pile ordinaire.

L'expérience, faite dans les conditions énoncées, donne un résultat final plus favorable que les précédents pour la pile à eau régale.

En effet, le poids total de cuivre déposé est un peu supérieur, pour la pile à eau régale, au poids du cuivre déposé par le courant de la pile à acide azotique.

(1) Tout au plus a-t-on fait resservir pour la pile à eau régale les charbons qui avaient trempé déjà dans ce liquide. On s'est abstenu complétement d'employer pour la pile à acide azotique des charbons ayant servi à l'eau régale, même après les avoir lavés.

[redacted]



Ici encore la consommation en zinc, à poids égal de cuivre déposé, est plus forte de $\frac{1}{11}$ pour la pile à eau régale que pour la pile ordinaire.

On pourrait penser, d'après ces résultats, que la volatilité des produits de la réaction chimique de l'acide azotique sur l'acide chlorhydrique jouait un rôle dans la diminution plus rapide de l'intensité du courant de la pile à eau régale comparée à la pile ordinaire, suivant le plus ou le moins de facilité que ces produits volatils chlorazotiques rencontrent à se dissiper.

Pour mieux mettre ce fait en évidence, on a fait une nouvelle expérience, tableau V (pages 318 et 319), avec un double système de trois éléments chacun, et, au lieu d'ajouter, dès le commencement, la totalité de l'acide chlorhydrique destinée à être mélangée à l'acide azotique, on ne l'a ajoutée que successivement et à divers intervalles, en étudiant, à chaque période de temps, l'effet produit par l'addition précédente. Le volume d'acide azotique seul, d'une part, a toujours été égal à la somme des volumes des acides azotique et chlorhydrique, d'autre part.

A la vérité, avec ce système, le niveau était différent dans le vase poreux à l'intérieur et à l'extérieur; mais cet effet se produisait de la même manière dans chaque système.

La prolongation de l'intensité du courant de la pile à eau régale paraît avoir gagné à ce mode d'additions successives de l'acide chlorhydrique, circonstance qui tend à rendre plus lente la déperdition des principes chimiques, auxquels la pile à eau régale semble redevable de l'accroissement d'énergie constaté quelquefois, comparativement à la pile de Bunsen ordinaire.

En prenant la somme des dépôts respectifs en cent vingt-neuf heures, on a :

$64^{gr},4$ pour le système à eau régale,
$57,5$ pour le système ordinaire.

[redacted]



Dans cette expérience, les poids de zinc consommé de part et d'autre n'ont pas été déterminés.

D'après ce qui précède, il paraîtrait naturel de supposer que les effets favorables constatés dans plusieurs cas, par l'emploi de l'eau régale au pôle positif, sont dus au développement du chlore et des composés chlorazotiques, qui exercent une action chimique vive sur l'hydrogène dégagé dans le couple. Malheureusement, cette réaction est difficile à rendre régulière. Suivant l'époque où le mélange préalable des deux acides a été fait, suivant la température et quelques circonstances difficiles à assigner d'avance, on doit s'attendre à voir ce mélange présenter des constitutions différentes, qui entraîneront aussi des différences dans l'énergie du courant produit par cette pile qui est loin d'être constante. D'ailleurs, la nature des produits gazeux et volatils émanant de cette pile sont nuisibles et exercent une action chimique altérante sur les conducteurs, et qui peut entraver la conductibilité électrique.

## CONCLUSIONS.

I. L'emploi de la pile à acide chlorhydrique seul au pôle positif de la pile de Bunsen, pour remplacer l'acide azotique, non-seulement n'est pas favorable, mais abaisse les effets à ce qu'ils seraient dans une pile à acide sulfurique seul.

II. L'emploi d'une pile à eau régale, formée de 1 volume d'acide azotique concentré et de 2 volumes d'acide chlorhydrique fumant, fournit des résultats qui sont ordinairement plus élevés que ceux obtenus avec la pile de Bunsen ordinaire, en considérant la période des premières heures. Dans les périodes suivantes, les effets diminuent

généralement avec plus de rapidité que pour la pile de Bunsen ordinaire.

III. En considérant la quantité totale de métal déposé de part et d'autre, pendant la durée tout entière de l'action, on peut dire que les différences moyennes, assez faibles d'ailleurs, sont de l'ordre des différences que pourraient présenter entre eux des couples de Bunsen fonctionnant à la manière ordinaire, vu la difficulté de trouver des éléments identiques dans leur constitution.

IV. Dans la pile à eau régale, la valeur des acides consommés, pour un même poids de métal précipité, est toujours moindre que dans la pile de Bunsen ordinaire.

V. La quantité de zinc consommée dans un temps donné, pour produire un même poids de dépôt métallique, est plus forte avec la pile à eau régale qu'avec la pile à acide azotique ordinaire.

VI. Le dégagement des gaz et vapeurs, dans la pile à eau régale, rend l'emploi de cette pile difficile et incommode, et nuit aux conditions de conservation des conducteurs, en rendant plus difficile le passage de l'électricité dans ces conducteurs.

VII. La pile à eau régale paraît beaucoup plus sujette que la pile à acide azotique à présenter des irrégularités venant de la température et des conditions qui peuvent hâter la déperdition des principes chimiques auxquels cette pile paraît devoir son énergie.

VIII. En définitive, l'emploi de l'eau régale, pour la pile de Bunsen, a mis en évidence quelques résultats intéressants. L'emploi de la pile ainsi modifiée peut don-





ner, lorsque les circonstances sont favorables, des résultats égaux ou presque égaux à ceux de la pile de Bunsen ordinaire, lorsqu'on envisage de part et d'autre le travail total, estimé d'après la quantité de métal précipité sous l'influence du courant.

Lorsqu'on tiendra à produire un courant énergique pendant un temps court, cette pile pourra être employée avec quelques avantages.

Malgré l'économie apparente d'acides qui résulte de l'emploi de l'eau régale substituée à l'acide azotique dans la pile de Bunsen, nous ne croyons pas, en raison des motifs exposés plus haut, pouvoir recommander l'emploi industriel de la pile de Bunsen *ainsi modifiée*.

## TABLEAU I.

EXPÉRIENCES SUR LA PRÉCIPITATION DU CUIVRE. (TEMPÉRATURE : 15 DEGRÉS.)

### *Système de Deleuil (petit modèle).*

5 éléments de Bunsen fonctionnant chacun isolément, en employant l'eau régale au pôle positif.
5 éléments de Bunsen fonctionnant chacun isolément, avec acide azotique, à 36 degrés de Beaumé, au pôle positif.

Emploi de disques polis de $0^{m},05$ de diamètre, en cuivre rouge poli, munis de tiges, pour servir d'électrodes et plongeant dans une dissolution de sulfate de cuivre saturée.

L'un des disques recevait le dépôt, l'autre servait d'anode soluble.

### *Composition des liquides employés dans chaque système de piles.*

PILE A EAU RÉGALE.

*N. B.* — Cette eau régale était faite depuis plusieurs jours; elle était d'un maniement extrêmement incommode, en raison du gaz chlore et des produits chlorazotiques qui s'en exhalaient.

| *Pôle positif.* | | *Pôle négatif.* | |
|---|---|---|---|
| Acide sulfurique monohydraté........... | 1 volume } $500^{cc}$ | Acide chlorhydrique fumant.................. | $95^{cc} = 114^{gr}$ |
| Eau de Seine.......................... | 9 » } | Acide concentré.............................. | $45^{cc} = 63^{gr}$ |
| (5 centimètres cubes dissolution de sel à amalgamer des galvanoplasticiens.) | | | |

PILE ORDINAIRE DE BUNSEN.

| *Pôle positif.* | *Pôle négatif.* | |
|---|---|---|
| Comme ci-dessus. | Acide azotique concentré.................... | $140^{cc} = 196^{gr}$ |

(*Suite.*)



**TABLEAU I.** (Suite.)

PILE A EAU RÉGALE.

| Élément zinc. | Zinc dissous. |
|---|---|
| | gr |
| 1 | 64,9 |
| 2 | 12,0 |
| 3 | 66,1 |
| 4 | 111,6 |
| 5 | 67,1 |
| | 309,7 |
| Moyenne par élément, déduite de 1, 3, 4, 5 | 77,4 |

Nota. — Le n° 2 a cessé de fonctionner par accident.

Après l'expérience, les zincs étaient en bon état, non rugueux à l'intérieur.

PILE A ACIDE AZOTIQUE.

| Élément zinc. | Zinc dissous. |
|---|---|
| | gr |
| 1 | 69,8 |
| 2 | 74,7 |
| 3 | 73,2 |
| 4 | 68,8 |
| 5 | 76,3 |
| | 362,8 |
| Moyenne par élément | 72,5 |

Nota. — Zincs entiers, un peu rugueux à l'intérieur; résidus liquides à peu près égaux dans les vases poreux.

*Première pesée, au bout de 28 heures.*

PILE A EAU RÉGALE.

| | Cuivre (1er dépôt). |
|---|---|
| | gr |
| 1 | 21,48 |
| 2 | (Expérience arrêtée par accident.) |
| 3 | 23,165 |
| 4 | 32,925 |
| 5 | 20,761 |
| Cuivre déposé par élément (moyenne des expériences 1, 3, 4 et 5) | 24,58 |

PILE A ACIDE AZOTIQUE.

| | Cuivre (1er dépôt). |
|---|---|
| | gr |
| 1 | 23,545 |
| 2 | 26,018 |
| 3 | 23,965 |
| 4 | 27,438 |
| 5 | 26,690 |
| Cuivre déposé par élément (moyenne des cinq expériences) | 25,611 |

| | Cuivre (2e dépôt). |
|---|---|
| | gr |
| 1 | 14,37 |
| 2 | » |
| 3 | 18,86 |
| 4 | 7,80 |
| 5 | 11,97 |
| | 53,00 |
| Moyenne de 1, 3, 4, 5, ou dépôt par élément | 13,25 |

| | Cuivre (2e dépôt). |
|---|---|
| | gr |
| 1 | 20,67 |
| 2 | 25,30 |
| 3 | 25,49 |
| 4 | 11,99 |
| 5 | 26,96 |
| | 110,51 |
| Moyenne des cinq expériences | 22,08 |
| Moyenne de 1, 2, 3 et 5 | 24,60 |

26 *heures après le dépôt précédent.* — 75 *heures à partir de l'origine des expériences.*

PILE A EAU RÉGALE.

| | 3e dépôt. |
|---|---|
| | g |
| 1 | 2,18 |
| 2 | » |
| 3 | 3,63 |
| 4 | 2,63 |
| 5 | 2,92 |
| Moyenne | 2,84 |

PILE A ACIDE AZOTIQUE.

| | 3e dépôt. |
|---|---|
| | gr |
| 1 | 1,21 |
| 2. Électrode positive tombée par corrosion | » |
| 3 | 2,00 |
| 4 | 8,48 |
| 5 | 1,80 |
| Moyenne de 1, 3, 5 | 3,37 |
| Moyenne de 1, 3 et 5 | 1,67 |

**TABLEAU I.** (Suite.)

*Quatrième pesée, 20 heures après la précédente. — 95 heures après le commencement.*

| | 4e dépôt. | | 4e dépôt. |
|---|---|---|---|
| | gr | | gr |
| 1 | 2,02 | 1 | 0,77 |
| 2 | » | 2 | » |
| 3 | 1,22 | 3 | 0,82 |
| 4 | 1,56 | 4 | 0,68 |
| 5 | 1,86 | 5 | 0,58 |
| Moyenne | 1,66 | Moyenne | 0,71 |

On arrête l'expérience.

## SOMME DES MOYENNES.

### RÉCAPITULATION.

| EAU RÉGALE. | gr | | ACIDE AZOTIQUE. | gr | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1er dépôt | 24,58 | | 1er dépôt | 25,611 | |
| 2e » | 13,25 | | 2e » | 22,080 | |
| 3e » | 2,84 | | 3e » | 3,370 | |
| 4e » | 1,66 | Zinc consommé en moyenne par élément. | 4e » | 0,710 | Zinc consommé en moyenne par élément. |
| Somme (dépôt moyen en 95 heures) | 42,33 | 77gr,3 | Somme (dépôt moyen en 95 heures) | 51,77 | 74gr,5 |
| | | Zinc consommé. | | | Zinc consommé. |
| Pour 1000 grammes de cuivre déposé | | 1826gr | Pour 1000 grammes de cuivre déposé | | 1438gr |

L'emploi de l'eau régale rend l'approche et le maniement de ces piles extrêmement gênant et désagréable. Les conducteurs s'attaquent rapidement et se couvrent d'un dépôt verdâtre.

Ainsi il y aurait, dans le même temps, $\frac{1}{5}$ de cuivre déposé en moins dans le système de l'eau régale et une consommation en zinc ... de 9 à 7, circonstances qui paraissent de nature à compenser ou à atténuer l'économie des acides.

## TABLEAU II.

### EXPÉRIENCES SUR LA PRÉCIPITATION DU CUIVRE.

Eau régale faite dans le vase poreux même (température = 16 degrés), dans les mêmes rapports en volume que dans l'expérience précédente.

On s'est attaché à avoir les mêmes surfaces baignées dans les couples.

Électrodes à larges surfaces carrées de $0^{mq},10$ environ; 4 à 5 litres de sulfate de cuivre saturé par chaque batterie employée à l'électrolyse. (Trois couples pour chaque système.)

**PILE A EAU RÉGALE.**

| | Zinc dissous. |
|---|---|
| 1er zinc | $89^{gr}$ |
| 2e » | 89 |
| 3e » | 94 |
| Somme | 272 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Électrode de dépôt (—) | $347^{gr},8$ pesée initiale. | | h m | |
| » | 370,9 | au bout de | 6.30 | à partir du commencement. |
| » | 394,5 | » | 17.30 | » |
| » | 408,2 | » | 41.30 | » |
| » | 415,0 | » | 68.30 | » |
| » | 416,0 | » | 91.30 | » |
| » | 617,5 | » | 136.30 | » |

**PILE A ACIDE AZOTIQUE.**

| | Zinc dissous. |
|---|---|
| 1er zinc | $83^{gr}$ |
| 2e » | 77 |
| 3e » | 81 |
| Somme | 243 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Électrode de dépôt (—) | $307^{gr},6$ au commencement. | | h m |
| » | 329,0 | au bout de | 6.30 |
| » | 351,8 | » | 17.30 |
| » | 371,0 | » | 41.30 |
| » | 374,0 | » | 68.30 |
| » | 374,5 | » | 91.30 |
| » | 374,5 | » | 136.30 |

(*Suite.*)

## TABLEAU II. (Suite.)

D'où

| | gr | h m | |
|---|---|---|---|
| 1er dépôt .......... | 23,1 | 6.30 | après le commencement |
| 2e » .......... | 23,6 | 17.30 | » |
| 3e » .......... | 13,7 | 41.30 | » |
| 4e » .......... | 6,8 | 68.30 | » |
| 5e » .......... | 1,5 | 91.30 | » |
| 6e » .......... | 1,0 | 136.30 | » |
| Somme... | 69,7 | en 136h 30m | |

Moyenne par élément .............. 23gr,2

On arrête l'expérience.

| | Zinc dissous. |
|---|---|
| Pour 1000 grammes de cuivre déposé. | 3885gr |

| | gr | h m | |
|---|---|---|---|
| 1er dépôt .......... | 21,4 | 6.30 | après le commencement |
| 2e » .......... | 22,2 | 17.30 | » |
| 3e » .......... | 19,2 | 41.30 | » |
| 4e » .......... | 3,0 | 68.30 | » |
| 5e » .......... | 0,5 | 91.30 | » |
| 6e » .......... | 0,0 | 136.30 | » |
| Somme... | 66,9 | en 136h 30m | |

Moyenne par élément .............. 22gr,3

| | Zinc dissous. |
|---|---|
| Pour 1000 grammes de cuivre déposé. | 3657gr |

*Nota.* — Après l'expérience, les zincs ont été tous trouvés en bon état, nullement perforés. Les batteries voltaïques ont paru fonctionner normalement.

## TABLEAU II *bis*.

EXPÉRIENCES SUR LA PRÉCIPITATION DU CUIVRE.

Électrodes carrées de même surface que dans l'expérience précédente.

Batterie de 5 éléments pour chaque espèce de pile.

| PILE A EAU RÉGALE. | | PILE A ACIDE AZOTIQUE. | |
|---|---|---|---|
| *Au commencement.* | gr | *Au commencement.* | gr |
| Électrode positive soluble | 571,2 | Électrode positive soluble | 569,0 |
| Électrode négative de dépôt | 296,9 | Électrode négative de dépôt | 296,3 |
| *Trois heures après.* | | *Trois heures après.* | |
| Électrode positive soluble | 547,0 | Électrode positive soluble | 546,8 |
| Électrode négative de dépôt | 320,6 | Électrode négative de dépôt | 319,8 |
| Cuivre dissous | 24,2 | Cuivre dissous | 22,2 |
| Cuivre déposé | 23,7 | Cuivre déposé | 23,5 |

*Nota.* — Bain de sulfate de cuivre à peine échauffé : traces de végétations métalliques sur les électrodes de dépôt.

En refermant le circuit et en continuant l'action, plusieurs zincs sont devenus effervescents. Le système s'est échauffé. On a arrêté l'expérience.

## TABLEAU III.

### EXPÉRIENCES SUR LA PRÉCIPITATION DU CUIVRE.

2 batteries, chacune de 5 couples. Mêmes conditions que dans l'expérience précédente.

(Le vase contenant le sulfate de cuivre est entouré d'eau.)

| PILE A EAU RÉGALE. | Perte. | PILE A ACIDE AZOTIQUE. | Perte. |
|---|---|---|---|
| | gr | | gr |
| 1er zinc | 100 | 1er zinc | 80 |
| 2e » | 95 | 2e » | 78 |
| 3e » | 95 | 3e » | 84 |
| 4e » | 89 | 4e » | 82 |
| 5e » | 89 | 5e » | 81 |
| | 468 | | 405 |

Avant de commencer, on met chaque batterie en communication avec un voltamètre à gaz (2 voltamètres identiques).

La batterie à eau régale, 10 minutes après la fermeture du circuit, donne :

Gaz oxy-hydrogène......... $172^{cc}$ en 5 minutes.

La batterie à acide azotique, 10 minutes après la fermeture du circuit, donne :

Gaz oxy-hydrogène........ $170^{cc}$ en 5 minutes.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Anode sol. au com$^t$.. | 573,2 gr | Électrode négat. | 302,5 gr | au com$^t$. |
| » .. | » | » . | 312,5 | ap. 4$^h$ |
| » .. | » | » . | 354,5 | » 21 |
| » .. | » | » . | 369,5 | » 54 |
| » .. | » | » . | 1371,7 | » 62 |
| Anode sol. à la fin.. | 374,5 | » . | 374,5 | » 94 |
| Cuivre dissous...... | 72,2 | Cuivre déposé.. | 72,0 | en 235$^h$ |

Pour 1000 de cuivre déposé. 6500 de zinc dissous.

*Dépôts successifs.*

| | | |
|---|---|---|
| 1$^{er}$ dépôt.............. | 10,0 gr (1) | en 235 heures. |
| 2$^e$ » .............. | 42,0 | |
| 3$^e$ » .............. | 15,0 | |
| 4$^e$ » .............. | 2,2 | |
| 5$^e$ » .............. | 2,8 | |
| Total ............ | 72,0 | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Anode sol. au début. | 575,6 gr | Électrode négat. | 291,0 gr | au début. |
| » . | » | » . | 311,5 | ap. 4$^h$ |
| » . | » | » . | 354,5 | » 21 |
| » . | » | » . | 357,5 | » 54 |
| » . | » | » . | 357,7 | » 62 |
| Anode sol. à la fin... | 506,5 | » . | 358,8 | » 94 |
| Cuivre dissous...... | 69,1 | Cuivre déposé.. | 67,8 | en 235$^h$ |

Pour 1000 de cuivre déposé. 5955 de zinc dissous.

*Dépôts successifs.*

| | | |
|---|---|---|
| 1$^{er}$ dépôt................. | 20,5 gr | en 235 heures. |
| 2$^e$ » ................. | 43,0 | |
| 3$^e$ » ................. | 3,0 | |
| 4$^e$ » ................. | 0,2 | |
| 5$^e$ » ................. | 1,1 | |
| Total................ | 67,8 | |

On arrête l'expérience.

Les zincs des deux batteries sont en assez bon état, non perforés.

## TABLEAU IV.

### EXPÉRIENCES SUR LA PRÉCIPITATION DU CUIVRE.

Opérations faites dans le but de juger l'influence d'additions successives d'acide chlorhydrique à une quantité constante d'acide azotique, dans la pile à eau régale.

A chaque fois, le volume d'acide azotique de la pile à acide azotique était la somme des volumes des acides chlorhydrique et azotique ajoutés au pôle positif de la pile à eau régale.

*Nota.* — Les fractions sont rapportées au volume total de la liqueur acide (employée à chaque pôle dans les expériences précédentes) pris pour unité.

#### PILE A EAU RÉGALE (3 couples).

*Au commencement.*

*Pôle positif.* — $\frac{1}{3}$ acide azotique + $\frac{1}{6}$ acide chlorhydrique = $\frac{1}{2}$ du volume total ordinaire.

| Après le commencement. | | | |
|---|---|---|---|
| h m | Électrode négative...... | 373,6 gr | Pesée initiale. |
| 10.15 | » ....... | 405,5 | Pesée suivante. |
| | On ajoute $\frac{1}{6}$ acide chlorhydrique : | | |
| 22.45 | Électrode négative...... | 420,2 | » |

#### PILE A ACIDE AZOTIQUE (3 couples).

*Au commencement.*

*Pôle positif.* — $\frac{1}{2}$ volume acide azotique.

| Après le commencement. | | | |
|---|---|---|---|
| h m | Électrode négative...... | 359,0 gr | Pesée initiale. |
| 10.15 | » ...... | 384,5 | Pesée suivante. |
| | On ajoute $\frac{1}{6}$ d'acide azotique : | | |
| 22.45 | Électrode négative....... | 394,7 | » |

[redacted]



On ajoute $\frac{1}{6}$ acide chlorhydrique :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 35.30 | Électrode négative...... | 427,6 gr | » |

On ajoute le dernier $\frac{1}{6}$ d'acide chlorhydrique :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 85.30 | Électrode négative...... | 431,0 | » |
| 97.00 | » ....... | 434,0 | » |
| 108.30 | » ....... | 436,0 | » |
| 129.00 | » ....... | 438,0 | » |

On arrête.

*Dépôts successifs.*

| | gr | h m | |
|---|---|---|---|
| 1er dépôt....... | 31,9 | 10 15 | après le commencement. |
| 2e » ....... | 14,7 | 22.45 | » |
| 3e » ....... | 7,4 | 35.30 | » |
| 4e » ....... | 3,4 | 85.30 | » |
| 5e » ....... | 3,0 | 97.00 | » |
| 6e » ....... | 2,0 | 108.30 | » |
| 7e » ....... | 2,0 | 129.00 | » |
| Total...... | 64,4 | en 129.00 | » |

On ajoute $\frac{1}{6}$ d'acide azotique :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 35.30 | Électrode négative...... | 402,5 gr | » |

On ajoute le dernier $\frac{1}{6}$ d'acide azotique :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 85.30 | Électrode négative.. ... | 413,0 | » |
| 97.00 | » ....... | 416,5 | » |
| 108.30 | » ....... | 416,5 | » |
| 129.30 | » ... ... | 416,5 | » |

On arrête.

*Dépôts successifs.*

| | gr | h m | |
|---|---|---|---|
| 1er dépôt....... | 24,5 | 10.15 | après le commencement. |
| 2e » ....... | 10,2 | 22.45 | » |
| 3e » ....... | 7,8 | 35.30 | » |
| 4e » ....... | 11,5 | 85.30 | » |
| 5e » ....... | 3,5 | 97.00 | » |
| 6e » ....... | 0,0 | 108.30 | » |
| 7e » ....... | 0,0 | 129.00 | » |
| Total...... | 57,5 | en 129.00 | » |

## TABLEAU V.

### EXPÉRIENCES SUR LA PRÉCIPITATION DU CUIVRE.

Pour examiner comparativement l'influence de l'eau régale, de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique seul au pôle positif.

L'expérience est double pour chaque système de piles pour juger de la comparabilité des expériences.

Il y a deux éléments pour chaque système d'acides, chacun des deux fonctionnant isolément et dans les mêmes conditions.

2 éléments Nos 1 et 2. — *Acide chlorhydrique* seul.

| | | gr | | | gr |
|---|---|---|---|---|---|
| N° 1. | Électrode négative au commencement........ | 91,0 | N° 2. | Électrode négative au commencement........ | 82,3 |
| | » 24h après le commencement. | 98,0 | | » 24h après le commencement. | 94,0 |
| | » 52 » . | 104,9 | | » 52 » . | 101,0 |

*Eau régale.* — Couples 1 et 2 fonctionnant isolément.

| | | gr | | | gr |
|---|---|---|---|---|---|
| N° 1. | Électrode négative au commencement........ | 78,5 | N° 2. | Électrode négative au commencement........ | 82,3 |
| | » 5h après le commencement. | 84,5 | | » 5h après le commencement. | 88,0 |
| | » 24 » . | 96,2 | | » 24 » . | 98,6 |

*Acide azotique.* — Couples 1 et 2 fonctionnant isolément.

| | | gr |
|---|---|---|
| N° 1. | Électrode négative au commencement........ | 81,5 |
| | » 5h après le commencement. | 87,5 |
| | » 24 » . | 98,0 |

| | | gr |
|---|---|---|
| N° 2. | Électrode négative au commencement........ | 79,7 |
| | » 5h après le commencement. | 85,0 |
| | » 24 » . | perdu. |

RÉSUMÉ.

PILE A ACIDE CHLORHYDRIQUE (Pôle +)

| | N° 1. | N° 2. |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| en 5h | non déterminé | non déterminé |
| en 24 | 7,0 | 7,3 |
| en 52 | 13,9 | 14,3 |

PILE A EAU RÉGALE (Pôle +)

| | N° 1. | N° 2. |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| en 5h | 6,0 | 5,7 |
| en 24 | 17,7 | 16,3 |
| en 52 | non déterminé | non déterminé. |

PILE A ACIDE AZOTIQUE (Pôle +)

| | N° 1. | N° 2. |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| en 5h | 6,0 | 5,3 |
| en 24 | 16,5 | perdu |
| en 52 | non déterminé | non déterminé. |

## TABLEAU VI.

### EXPÉRIENCES AU VOLTAMÈTRE A GAZ.

Système de deux couples chacun. Électrodes en platine mastiquées dans des tubes de verre recourbés contenant intérieurement du mercure, les fils conducteurs communiquant avec les pôles de la pile.

Eau distillée acidulée d'acide sulfurique pur (1 vol. $SO^3$, HO; 9 vol. d'eau).

Temps froid. Eau régale faite depuis plusieurs jours.

| 2 *éléments à eau régale.* | | | 2 *éléments à acide azotique.* | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | | | cc | |
| 1re heure......... | 338 | gaz de la pile réunis. | 1re heure......... | 171 | gaz de la pile réunis. |
| 3e » ......... | 205 | » | 3e » ......... | 150 | » |
| 8e » ......... | 216 | » | 8e » ......... | 136 | » |
| 21e » ......... | 148 | » | 21e » ......... | 96 | » |
| 52e » ......... | 76 | » | 52e » ......... | 52 | » |
| 76e » ......... | 34 | » | 76e » ......... | 22 | » |
| 142e » ......... | 12 | » | 142e » ......... | » | » |

On constate que les zincs de la pile à eau régale sont perforés; on s'arrête.

Zinc consommé en 142 heures....... 168gr,1 | Zinc consommé en 142 heures....... 131gr,0

*N. B.* Ces deux systèmes de piles n'avaient pas été essayés d'avance pour juger de leur comparabilité.

Lorsqu'un même système de deux couples est employé à décomposer l'eau, et qu'on mesure les gaz au voltamètre, les charbons plongeant dans l'acide azotique, puis qu'on remplace celui-ci par l'eau régale, on a un effet supérieur; mais la supériorité est loin d'être aussi forte que dans l'expérience précédente.

[redacted]

EXPÉRIENCES AU VOLTAMÈTRE A GAZ.

Température : 15 degrés, 16 degrés, 17 degrés.

| *Pile à eau régale.* 5 éléments réunis. Époque. | Gaz total. | Durée du dégagement. | Volume par heure. | *Pile à acide azotique.* 5 éléments réunis. Époque. | Gaz total. | Durée du dégagement. | Volume par heure. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | cc | m | cc |
| En fermant le circuit. | perdu | » | » | En fermant le circuit. | 150 | 5 | 1800 |
| h m | cc | m | cc | h m | | | |
| Après 0.10 | 142 | 5 | 1704 | Après 0.10 | 126 | 5 | 1512 |
| » 0.20 | 143 | 5 | 1716 | » 0.20 | 128 | 5 | 1536 |
| On intervertit les voltamètres : | | | | | | | |
| » 0.30 | perdu | » | » | » 0.30 | 126 | 5 | 1512 |
| » 0.40 | 136 | 5 | 1632 | » 0.40 | 128 | 5 | 1536 |
| » 4.00 | 136 | 5 | 1632 | » 4.00 | 115 | 5 | 1380 |
| » 20.00 | 36 | 5 | 432 | » 20.00 | 67 | 5 | 804 |
| » 21.00 | 32 | 5 | 384 | » 21.00 | 62 | 5 | 744 |
| » 22.00 | 34 | 5 | 408 | » 22.00 | 59 | 5 | 708 |
| On intervertit les voltamètres : | | | | | | | |
| » 22.30 | 32 | 5 | 384 | » 22.30 | 58 | 5 | 696 |
| » 31.00 | 20 | 6 | 200 | » 31.00 | 58 | 6 | 580 |
| » 45.00 | 40 | 30 | 80 | » 45.00 | 66 | 30 | 132 |
| » 69.00 | 20 | 60 | 20 | » 69.00 | 18 | 60 | 18 |

On arrête : dépôt boueux dans les vases à acide azotique.

| | Pile à eau régale | | Pile à acide azotique |
|---|---|---|---|
| Poids des zincs { avant | 4361 gr | Poids des zincs { avant | 4339 gr |
| Poids des zincs { après | 3924 | Poids des zincs { après | 3849 |
| Zinc consommé | 437 | Zinc consommé | 490 |

## TABLEAU VIII.

### EXPÉRIENCES AU VOLTAMÈTRE A GAZ.

Mêmes conditions que l'expérience précédente, sauf le nombre des éléments.

| *Pile à eau régale.* 8 éléments. Époque. | Gaz total. | Durée du dégagement. | Volume par heure. | *Pile à acide azotique.* 8 éléments. Époque. | Gaz total. | Durée du dégagement. | Volume par heure. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| h m | cc | m | cc | h m | cc | m | cc |
| Après... 0.05 | 84 | 3 | 1680 | Après... 0.05 | 148 | 3 | 2960 |
| » ... 3.00 | 107 | 3 | » | » ... 3.00 | 168 | 3 | 3360 |
| Échauffement du liquide des voltamètres, très-fort pour celui de la pile à acide azotique. | | | | | | | |
| » ... 5.00 | 104 | 3 | 2080 | » ... 5.00 | 122 | 3 | 2440 |
| On intervertit les voltamètres : | | | | | | | |
| » ... 5.10 | 108 | 3 | 2160 | » ... 5.10 | 118 | 3 | 2360 |
| On intervertit les voltamètres : | | | | | | | |
| » ... 5.20 | 106 | 3 | 2120 | » ... 5.20 | 124 | 3 | 2480 |
| » ... 31.00 | 114 | 29 | 235 | » ... 31.00 | 167 | 29 | 246 |
| » ... 33.00 | » | » | » | » ... 33.00 | 123 | 30 | 246 |
| » ... 53.00 | 48 | 55 | 52,3 | » ... 53.00 | 20 | 55 | 22 |
| » ... 77.00 | 38 | 60 | 38 | » ... 77.00 | 8 | 60 | 8 |
| » ... 101.30 | 88 | 112 | 47 | » ... 101.30 | 25 | 112 | 13,5 |
| » ... 245.00 | 4 | 60 | 4 | » ... 245.00 | 3,8 | 09 | 4 |
| On arrête. Plusieurs éléments sont perforés. | | | | | | | |
| Poids des zincs avant | | | 6814 gr | Poids des zincs avant | | | 7001 gr |
| Poids des zincs après | | | 6134 | Poids des zincs après | | | 6444 |
| Zinc dissous | | | 680 | Zinc dissous | | | 557 |

*Nota.* Ce système d'expérimentation a été abandonné.

## OBSERVATIONS SUR LA PILE A DEUX LIQUIDES ET SUR LES MODIFICATIONS QUI PEUVENT FAIRE VARIER L'ÉNERGIE DE LA PILE DE BUNSEN;

Par M. Félix LEBLANC.

On sait que l'intensité du courant que fournirait un couple de Smée, à zinc amalgamé et platine, et ne contenant que de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, est beaucoup augmentée, lorsqu'on ajoute au liquide une certaine quantité d'acide azotique. Ainsi, on constate qu'un seul couple peut devenir capable, dans ces dernières conditions, de décomposer l'eau, ce qui ne pouvait avoir lieu dans le cas précédent. On a expliqué ce fait, un peu vaguement, en admettant que l'acide azotique augmentait les affinités et, par suite, le développement d'électricité.

On peut remarquer que l'addition de l'acide azotique tend à produire des actions variées, c'est-à-dire qu'il s'opère dans la pile à la fois des phénomènes d'oxydation et des phénomènes de réduction. En effet, l'hydrogène naissant qui se dégage à la surface du platine réduit l'acide azotique avec formation de bioxyde d'azote, et l'hydrogène qui devenait libre et tendait à s'échapper peut ainsi se trouver absorbé par la formation d'une certaine quantité d'eau aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique.

La pile de M. Grove serait le système précédent perfectionné, dans lequel le platine, plongeant dans l'acide azotique concentré, se trouve séparé par un diaphragme poreux de l'acide sulfurique qui détermine l'attaque du zinc.

La pile de M. Bunsen repose sur le même principe que la pile à deux liquides de M. Grove; elle offre le zinc amalgamé, destiné à se dissoudre à l'état de sulfate et constituant le pôle négatif; quant au pôle positif, il est constitué

[redacted]



par un élément inattaquable chimiquement, avec cette différence que le platine est remplacé par le charbon; l'acide azotique concentré est encore destiné à réagir sur l'hydrogène qui se dégage sur le charbon.

Le système de la pile de M. Grove ou de M. Bunsen donne des effets beaucoup plus énergiques que les piles à un seul liquide, plus énergiques aussi que la pile de Daniell, où deux liquides existent dans le couple, mais où l'hydrogène dégagé est employé à réduire une dissolution de sulfate de cuivre.

On conçoit que la pile de Bunsen ne présente pas la même constance reconnue pour la pile de Daniell, puisque l'acide azotique va sans cesse en s'affaiblissant. En outre, lorsqu'on emploie des éléments charbons, d'une constitution physique variable, on conçoit que des réactions variables, dues à une porosité différente du charbon, se manifestent. On sait, par exemple, que, sous l'influence des corps poreux, l'hydrogène et le bioxyde d'azote peuvent donner naissance à de l'ammoniaque.

Divers physiciens et expérimentateurs ont cherché à apporter quelques changements dans la disposition des piles de Bunsen, en vue d'augmenter l'énergie du courant. Nous n'insisterons pas sur le condensateur électrochimique de M. de La Rive, où l'énergie des courants du couple de Bunsen s'accroît par l'addition des effets d'un courant produit par induction. Nous nous proposons seulement de passer en revue les modifications qui résultent de l'intervention d'actions chimiques particulières.

Nous citerons, en conséquence :

L'emploi du bioxyde de manganèse ou du bioxyde de plomb, proposé par M. de La Rive; ces oxydes sont placés au pôle positif de la pile, en contact avec l'hydrogène naissant, qui s'empare facilement de l'oxygène de ces oxydes. M. de La Rive a reconnu les bons effets d'une pile ainsi construite.

[redacted]



Récemment, M. Guignet a proposé l'emploi d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, placé dans le vase poreux, en contact avec le charbon.

En faisant abstraction des effets d'énergie et de la question économique, il est clair que les deux modifications dont il vient d'être question ont l'avantage de ne pas donner lieu à un dégagement de gaz ou de vapeurs nuisibles, pouvant attaquer la surface métallique des conducteurs.

L'emploi d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique a été aussi essayé pour remplacer l'acide azotique; sous l'influence du courant, il se forme, peu à peu, du sulfate de sesquioxyde de chrome et du sulfate de potasse au pôle positif; il ne se dégage aucun gaz, aucun produit nuisible ou capable d'attaquer les conducteurs.

Vient ensuite l'emploi des mélanges d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire d'un liquide qui doit donner naissance aux produits de l'eau régale : à du chlore, à de l'acide hypoazotique et aux combinaisons renfermant les éléments du bioxyde d'azote et du chlore, et dont la composition a été nettement établie par Gay-Lussac. C'est l'emploi du mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, proposé par M. Leyris, qui a fait l'objet des expériences rapportées plus haut.

Plus récemment encore, M. Le Roux a proposé d'employer au pôle positif de la pile de Bunsen un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, ce qui revient à recourir à une source de chlore pour absorber chimiquement l'hydrogène naissant qui se dégage sur le charbon. M. Le Roux dit avoir obtenu ainsi un courant d'une intensité supérieure à celui de la pile de Bunsen ordinaire.

En se reportant à ces dernières modifications de la pile de Bunsen, on voit que celles qui paraissent donner lieu à des effets satisfaisants résultent d'une réaction qui a pour objet de combiner l'hydrogène, provenant de la décompo-

[redacted]



sition de l'eau, avec un élément chimique pour lequel il a de l'affinité, tel que l'oxygène ou le chlore, produits à l'état naissant ou fournis par des composés d'une réduction facile.

L'emploi de l'acide chlorhydrique seul au pôle positif ne pouvant pas donner lieu à une absorption d'hydrogène, pour reproduire de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, on n'obtient pas, par ce moyen, de meilleurs effets qu'avec une pile de Smée.

Est-il permis, dans l'état actuel de la science, de proposer une explication théorique des effets plus ou moins énergiques qui devront se produire, dans les divers cas, suivant la substance employée, pour engager dans une combinaison chimique l'hydrogène devenu libre par la décomposition de l'eau? C'est ce que le rapporteur a essayé de faire, en s'appuyant principalement sur les résultats constatés récemment par M. P.-A. Favre, dans un Mémoire sur les effets thermiques qui accompagnent la production des courants hydro-électriques. (*Annales*, 3e série, t. XL, p. 293.)

M. Favre établit, en effet, qu'il existe une relation très-simple entre les effets thermiques exprimant la résultante des actions chimiques développées dans le couple voltaïque et la quantité d'électricité disponible dans le circuit pour les électrolyses chimiques. Lorsque le circuit extérieur ne présente pas de résistance sensible à la conductibilité électrique, la totalité de la chaleur développée dans le couple même est précisément celle qui serait due aux actions chimiques sans électricité transmise. De plus, les décompositions chimiques que peut réaliser le passage de l'électricité à travers le circuit mettent toujours en jeu les mêmes quantités de chaleur qui accompagnent les ségrégations chimiques opérées sous d'autres influences.

M. Favre a trouvé que 1 équivalent de zinc (représenté par 33 grammes), qui se dissout avec dégagement d'hy-

[redacted]



drogène pour donner naissance à du sulfate de zinc étendu (dans un couple de Smée, par exemple), dégage

18137 unités de chaleur (¹).

Pour que l'électricité engendrée par cette action chimique puisse décomposer l'eau dans un voltamètre, il faudrait, en négligeant la chaleur engendrée par les autres résistances, qu'il pût se produire une absorption de

34462 unités de chaleur (²).

En effet, d'après la loi de Faraday, le courant qui décompose 1 équivalent d'eau dans le voltamètre provient de la dissolution de 1 équivalent de zinc dans le couple. M. Favre fait remarquer que la chaleur nécessaire pour constituer l'hydrogène à l'état libre dans le voltamètre n'est pas mise en jeu dans les réactions chimiques qui s'exercent dans un couple de Smée, et qu'il n'y a pas possibilité de décomposer l'eau avec un seul couple de cette nature, ainsi que M. Faraday l'a fait remarquer depuis longtemps, tandis que l'addition de l'acide azotique détermine l'action dans le voltamètre. Pour interpréter la décomposition de l'eau avec un couple unique du système de M. Grove ou de M. Bunsen, M. Favre fait remarquer que l'équivalent d'hydrogène qui se dégage, lorsqu'un équivalent de zinc se dissout, est employé à former de l'eau avec l'oxygène de l'acide azotique, d'après l'équation suivante :

$$AzO^5 + x\,Aq + 3H = AzO^2 + x\,Aq + 3HO.$$

Il doit dégager

$$34462 - 6885 = 27571 \text{ unités de chaleur.}$$

En effet, 6885 calories est la chaleur absorbée par chaque

(¹) M. Favre admet aujourd'hui 19500 calories. (F. L.)

(²) Tel est le nombre qui représente la quantité de chaleur absorbée par la ségrégation chimique de 1 gramme d'hydrogène contenu dans 9 grammes d'eau.

[redacted]



équivalent d'oxygène qui se sépare de l'acide azotique, ainsi qu'il résulte des expériences thermiques de M. Favre sur les composés oxygénés de l'azote.

La chaleur disponible, dans un couple de Grove, est donc :

$$27571 + 18137 = 45708 \text{ unités de chaleur,}$$

pour 33 grammes de zinc dissous et l'action correspondante de l'hydrogène dégagé.

Cette quantité dépasse notablement le nombre 34462, qui représente la quantité de chaleur absorbée par la décomposition de 9 grammes d'eau, ou 1 équivalent (H = 1 gramme). On comprend ainsi l'action efficace d'un seul couple du nouveau système sur l'eau acidulée du voltamètre.

M. de La Rive explique l'accroissement d'intensité du courant dans la pile à deux liquides par la disparition de l'hydrogène formé à la surface du conducteur non attaquable et qui constitue une résistance à la conductibilité; l'action chimique engendrée lorsque cet hydrogène entre en combinaison donne lieu d'ailleurs à un deuxième courant, dont les effets s'ajoutent à ceux du premier, ainsi que l'a démontré M. Favre.

Il était intéressant de pouvoir généraliser l'explication de M. Favre, qui repose sur la connaissance des effets thermiques accompagnant les effets chimiques. On serait conduit à admettre que le système de pile qui fournirait le courant le plus énergique serait celui où l'hydrogène dégagé sera absorbé en vertu de la réaction chimique accompagnée de la plus grande quantité de chaleur dégagée. Les quantités de chaleur mises en jeu dans l'absorption de l'hydrogène, en vertu de diverses réactions, et la chaleur de formation soit de l'eau, soit de l'acide chlorhydrique, étant connues, on pourrait préjuger les conditions les plus favorables à la production d'un courant énergique. Ainsi, on sait que l'hydrogène et le chlore dégagent, en se combinant (pour former l'acide chlorhydrique), plus de chaleur qu'il ne

s'en produit lorsque l'hydrogène et l'oxygène se combinent. Lorsque l'oxygène ou le chlore sera préalablement engagé dans certaines combinaisons, celles dont la ségrégation chimique sera accompagnée de la plus faible absorption de chaleur seront aussi celles qui conviendront le mieux pour la réaction à établir au pôle positif de la pile.

On conçoit donc qu'une pile où l'acide azotique est remplacé par le chlore, ou par des composés cédant facilement leur chlore, puisse donner des effets énergiques.

On conçoit également que, si ces produits se dissipent promptement sans pouvoir absorber l'hydrogène dans les phases successives de l'activité de la pile, l'action, d'abord énergique, devra se ralentir bientôt.

Parmi les corps dont les combinaisons, au point de vue thermique, ont été étudiées par M. Favre, se trouvent les acides oxygénés du chlore. Il résulte de ce travail que le chlore et l'oxygène, unis dans ces composés, donnent lieu, non pas à une absorption, mais à un *dégagement de chaleur* lorsque la combinaison se défait. D'après cela, il m'a paru curieux, au point de vue théorique, de rechercher les effets fournis par une pile de Bunsen où l'acide chlorique remplacerait l'acide azotique.

Quelques expériences faites au voltamètre à gaz indiquent une action énergique, eu égard surtout à la faible quantité d'acide chlorique employée.

On trouvera ci-après, page 331, l'essai de différents liquides comparés à l'emploi de l'acide azotique. Bien que ces expériences ne soient pas assez complètes et assez variées, elles me semblent présenter un certain degré d'intérêt à l'appui des considérations qui ont été exposées plus haut. On trouvera en regard les effets obtenus avec la pile de Bunsen fonctionnant avec l'acide azotique seul, l'eau régale, le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, l'acide chlo-

rique dissous ou un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique.

Les effets les plus énergiques, mesurés par le poids de cuivre déposé dans le même temps sur l'électrode négative, résultent de l'emploi de l'eau régale, en s'arrêtant au bout de vingt et une heures.

Les effets obtenus par l'acide chlorique ont été inférieurs d'un cinquième environ à ceux de la pile de Bunsen ordinaire, mais supérieurs à divers autres; il importe de remarquer que ce résultat a été obtenu avec une quantité *relativement très-faible* d'acide chlorique, puisque le vase poreux ne contenait que 25 grammes d'acide chlorique réel en dissolution, tandis que, dans le couple de Bunsen ordinaire, le poids d'acide azotique concentré était de 200 grammes.

Relativement à l'emploi du mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique, il faut remarquer que la faible solubilité du chlorate de potasse et même du sulfate de potasse empêche que l'action possède toute l'énergie qu'on pourrait attendre des réactions chimiques; la plus grande partie du chlorate de potasse employé est restée inaltérée et sans se dissoudre.

On aurait sans doute des effets supérieurs en substituant au mélange de chlorate de potasse et acide sulfurique un mélange de chlorate de soude et d'acide sulfurique, qui offrirait des composés plus solubles.

Le chlorate de soude peut être préparé facilement avec le chlorate de chaux et le carbonate de soude.

Nous n'entendons pas décider que ce moyen pourra rendre des services dans la pratique; mais il paraît très-naturel de conclure qu'on obtiendra des effets énergiques avec des composés tels que l'acide chlorique mis en présence de l'hydrogène au pôle positif de la pile.

Cet acide fournit, d'ailleurs, des effets assez réguliers et ne donne pas d'émanations nuisibles attaquant les conducteurs, quand il n'est pas concentré.

EXPÉRIENCES DOUBLES ET SIMULTANÉES SUR DES PILES À ZINC ET CHARBON, AMORCÉES DIVERSEMENT AU PÔLE POSITIF (PESÉES À 0gr,1 PRÈS, 1 SEUL ÉLÉMENT).

Acide azotique seul au pôle positif, 150 centimètres cubes pesant environ 200 grammes.

| N° 1. — Poids initial : 81gr,5. | | | | | | N° 2. — Poids initial : 79gr,7. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Après | 5h | 1re pesée..... | 87gr,5 | 1er dépôt..... | 6gr,0 | Après | 5h | 1re pesée..... | 85gr,0 | 1er dépôt..... | 5gr,3 |
| » | 21 | 2e » ..... | 98,6 | 2e » ..... | 10,5 | » | 21 | 2e » ..... | perdu | 2e » ..... | » |
| | | | | Total en 21 heures...... | 16,5 | | | | | Total en 21 heures...... | 5,3 |

Eau régale 2 vol. HCl et 1 vol. $AzO^5$ mêlés au moment au pôle positif.

| N° 1. — Poids initial : 78gr,5. | | | | | | N° 2. — Poids initial : 82gr,3. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Après | 5h | 1re pesée..... | 84gr,5 | 1er dépôt..... | 6gr,0 | Après | 5h | 1re pesée..... | 88gr,0 | 1er dépôt..... | 5gr,7 |
| » | 21 | 2e » ..... | 96,2 | 2e » ..... | 11,7 | » | 21 | 2e » ..... | 98,6 | 2e » ..... | 10,6 |
| | | | | Total en 21 heures...... | 17,7 | | | | | Total en 21 heures...... | 16,3 |

50 grammes chlorate de potasse fondu pulvérisé, et 150 centimètres cubes, d'un mélange de 1 vol. $SO^3$, HO et 5 vol. d'eau, 50 grammes chlorate = 30 grammes environ acide $ClO^5$ réel, au pôle positif.

| N° 1. — Poids initial : 81gr,0. | | | | | | N° 2. — Poids initial : 79gr,5. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Après | 5h | 1re pesée...... | 85gr,0 | 1er dépôt.... | 4gr,0 | Après | 5h | 1re pesée..... | 84gr,8 | 1er dépôt..... | 5gr,3 |
| » | 21 | 2e » ...... | 93,0 | 2e » ..... | 8,0 | » | 21 | 2e » ..... | 92,0 | 2e » ..... | 7,2 |
| | | | | Total en 21 heures...... | 12,0 | | | | | Total en 21 heures...... | 12,5 |

Après l'expérience il restait une grande quantité de chlorate non attaqué. Les conducteurs n'étaient nullement attaqués.

(*Suite.*)

(*Suite du Tableau précédent.*)

50 grammes bichromate de potasse et 150 centimètres cubes mélange de 1 vol. $SO^3$, HO et 5 vol. d'eau (équivalent à 34 grammes environ de $CrO^3$ réel).

| No 1. — Poids initial : 81gr,2. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Après 5h | 1re pesée du dépôt. | 85gr,7 | 1er dépôt. | 4gr,5 | |
| » 21 | 2e » | 91,0 | 2e » | 5,3 | |
| | | | Total en 21 heures...... | 9,8 | |

| No 2. — Poids initial : 77gr,0. | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Après 5h | 1re pesée du dépôt. | 81gr,5 | 1er dépôt. | 4gr,5 |
| » 21 | 2e » | 86,7 | 2e » | 5,2 |
| | | | Total en 21 heures...... | 9,7 |

Il ne restait aucun précipité. Conducteurs nullement attaqués, comme cela devait être.

Peroxyde de manganèse et acide chlorhydrique 150 centimètres cubes ($MnO^2$ en grains, 80 à 90 grammes).

| No 1. — Poids initial : 81gr,0. | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Après 5h | 1re pesée du dépôt. | 86gr,0 | 1er dépôt. | 5gr,0 |
| » 21 | 2e » | perdu | 2e » | perdu |
| | | | Total en 21 heures...... | » » |

| No 2. — Poids initial : 83gr,0. | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Après 5h | 1re pesée du dépôt. | 87gr,0 | 1er dépôt. | 4gr,0 |
| » 21 | 2e » | 97,5 | 2e » | 9,5 |
| | | | Total en 21 heures...... | 13,5 |

EN RÉSUMÉ (Moyennes).

| | Acide azotique. | Eau régale. | Chlorate. | Bichromate. | $MnO^2$ + ClH. | ClH seul en 24 heures. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dépôt en 21 heures......... | 16gr,5 | 17gr,0 | 12gr,25 | 9gr,7 | 13gr,5 | 7gr,0 |

Deux éléments fonctionnant chacun isolément.

| | |
|---|---|
| N° 1. Poids initial de l'électrode négative | 91,0 gr |
| N° 2. » » | 86,7 |

| | Après le commencement. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| N° 1. | 24 h | 2e pesée... | 98,0 gr | 2e dépôt... | 7,0 gr |
| | 52 | 3e » ... | 105,0 | 3e » ... | 7,0 |
| | | | | Total en 52 heures..... | 14,0 |

| | Après le commencement. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| N° 2. | 24 h | 2e pesée... | 94,0 gr | 1er dépôt... | 7,3 gr |
| | 52 | 3e » ... | 101,0 | 2e » ... | 7,0 |
| | | | | Total en 52 heures..... | 14,3 |

On voit que les deux expériences s'accordent et que le dépôt est très-faible.

Dans les mêmes conditions, l'élément avec acide azotique au pôle positif a donné (page précédente) :

| | |
|---|---|
| 24 heures après le commencement | 17,0 gr |
| 52 » » | 9,0 |
| Total en 52 heures | 23,0 |

Nouvelle expérience avec électrodes plus écartées, acide chlorhydrique seul au pôle positif.

| | |
|---|---|
| N° 1. Poids initial de l'électrode négative | 77,0 gr |
| N° 2. » » | 77,0 |

| | Après le commencement. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| N° 1. | 5 h | 1re pesée... | 78,5 gr | 1er dépôt... | 1,5 gr |
| | 21 | 2e » ... | 83,0 | 2e » ... | 4,5 |
| | | | | Total en 21 heures...... | 6,0 |

| | Après le commencement. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| N° 2. | 5 h | 1re pesée... | 78,2 gr | 1er dépôt... | 1,2 gr |
| | 21 | 2e » ... | 83,0 | 2e » ... | 4,8 |
| | | | | Total en 21 heures...... | 6,0 |

EXPÉRIENCES COMPARATIVES ET SIMULTANÉES POUR ÉTUDIER L'EFFET DE L'ACIDE AZOTIQUE OU DE L'ACIDE CHLORIQUE AU PÔLE POSITIF (PESÉES A $0^{gr},2$ PRÈS).

Un élément seul (acide azotique seul au pôle positif).

| Après le commencement. | | | Dépôt moyen par heure pour chaque période. | Après le commencement. | | | Dépôt moyen par heure pour chaque période. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| h | | gr | gr | | Report... | gr 36,5 | |
| 6 | 1er dépôt... | 8,0 | 1,33 | h 123 | 6e dépôt... | 10,0 | gr 0,37 |
| 24 | 2e » ... | 9,0 | 0,50 | 140 | 7e » ... | 3,5 | 0,13 |
| 52 | 3e » ... | 8,5 | 0,31 | 166 | 8e » .. | 3,5 | 0,13 |
| 68 | 4e » ... | 5,5 | 0,34 | 190 | 9e » ... | 0,0 | 0,0 |
| 96 | 5e » ... | 5,5 | 0,20 | | | | |
| | A reporter..... | 36,5 | | | Somme en 190 heures. | 53,5 | |

Un élément seul. Au pôle positif 200 centimètres cubes dissolution étendue et incolore d'acide chlorique, provenant de 50 grammes de chlorate de baryte décomposé par l'acide sulfurique, équivalant à 25 grammes acide chlorique réel.

Poids initial de l'électrode négative.................................... $85^{gr},5$

| Après le commencement. | | | Dépôt moyen par heure pour chaque période. | Après le commencement. | | | Dépôt moyen par heure pour chaque période. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| h | | gr | gr | | Report... | gr 28,5 | |
| 6 | 1er dépôt... | 4,5 | 0,75 | h 123 | 6e » ... | 6,0 | gr 0,22 |
| 24 | 2e » ... | 7,0 | 0,32 | 140 | 7e » .. | 3,1 | 0,18 |
| 52 | 3e » ... | 6,5 | 0,24 | 166 | 8e » ... | 4,9 | 0,18 |
| 68 | 4e » ... | 4,5 | 0,28 | 190 | 9e » ... | 0,8 | 0,03 |
| 96 | 5e » ... | 6,0 | 0,21 | | | | |
| | A reporter..... | 28,5 | | | Somme en 190 heures. | 43,3 | |

*N. B.* Il ne restait plus d'acide sulfurique libre.

[redacted]



# SUR LES DIVERSES MANIÈRES DE PRÉSENTER LA THÉORIE DES ONDES LUMINEUSES;

PAR M. DE SAINT-VENANT.

1. On sait, surtout depuis la publication des travaux inédits de Fresnel, que la belle découverte des lois des cristaux à deux axes a été révélée à son génie, plus profondément philosophique que mathématique ([1]), par une généralisation intuitive de la loi d'Huygens, préalablement transformée par lui au moyen de la considération de ces ondes « à centre de courbure infiniment éloigné », c'est-à-dire planes, qui donnent ([2]) « plus de simplicité » aux recherches. Dès la publication de son immortel Mémoire sur la double réfraction ([3]), où il semble déduire, d'un calcul de vibrations produites par des forces élastiques, des résultats qu'il avait trouvés tout autrement, presque tout le monde aperçut que la « théorie mécanique » dont il voulait les appuyer était défectueuse; et l'on sentit le besoin d'une théorie réellement rationnelle de cet ordre important de phénomènes.

Mais la base de cette théorie meilleure n'existait pas encore : il fallait la créer.

Elle le fut, l'année même, dans un autre but, par deux hommes appartenant, comme Fresnel, au corps des Ponts et Chaussées. Navier, après avoir, en 1819, étudié d'une manière plus particulière qu'il n'avait fait depuis 1813 la flexion des tiges élastiques, afin de mieux évaluer la résis-

---

([1]) *Voir* l'Introduction mise en tête de ses *Œuvres complètes* (1866), p. 28, 71, 74 et suivantes, par Émile Verdet, enlevé à la science au même âge que lui. *Voir* aussi une Note au bas de la page 811 du second volume.

([2]) *Œuvres*, t. II; premier Mémoire sur la double réfraction (19 novembre 1821, p. 286).

([3]) Présenté les 26 novembre 1821, 22 janvier et 22 avril 1822.

tance des pièces de charpente employées dans des situations variées (¹), étendit, en 1820, ses recherches analytiques à des solides ayant deux de leurs dimensions beaucoup plus grandes que la troisième, c'est-à-dire aux plaques élastiques (²); puis, après avoir présenté (18 mars 1821) une première partie de ses recherches sur le mouvement des fluides en ayant égard à leurs frottements intérieurs (³), il revint aux corps solides, et, dans un Mémoire du 14 mai 1821 (⁴), qui fait époque, il fonda, en embrassant les trois dimensions supposées du même ordre de grandeur, la branche nouvelle de mécanique que Lamé a nommée la *Théorie de l'Elasticité.*

**2.** Cauchy, de son côté, sans attendre la publication, même partielle, de ce Mémoire justement célèbre de Navier, et en examinant seulement celui de 1820 sur les plaques, où il crut voir que l'auteur faisait entrer dans ses calculs deux sortes de résistances, l'une à l'extension, l'autre à la flexion (⁵), concevait l'idée de les réduire à une seule force, analogue à la pression dans les fluides, mais de

---

(1) La partie du Mémoire de Navier du 23 novembre 1819 (dont l'impression aux *Savants étrangers* n'a pas reçu d'exécution), relative aux pièces courbes ou préalablement courbées, a été insérée par extrait au *Bulletin de la Société Philomathique*, 1823, p. 98 et 114.

(2) Ce beau Mémoire, du 14 août 1820, sur les *plans élastiques*, ne fut connu que par des copies lithographiées, comme on voit au *Bulletin de la Société Philomathique* de février 1823, p. 36. Un extrait considérable en fut inséré au même *Bulletin*, juin 1823, p. 92.

(3) Cette première Communication, du 14 mai 1821, sur les fluides, a été insérée par extrait au t. XIX des *Annales de Chimie et de Physique*, p. 244, ainsi qu'au *Bulletin de la Société Philomathique* de mai 1822, p. 75. Le Mémoire plus complet a été lu le 15 décembre 1822, inséré par extrait au même *Bulletin*, 1825, p. 40, et imprimé ensuite au t. VI des *Mémoires de l'Académie*.

(4) Ce Mémoire sur les Solides élastiques, inséré par extrait à la page 177 du *Bulletin*, décembre 1824, a paru au t. VII des *Mémoires de l'Institut*.

(5) Navier s'est défendu, dans une Note au *Bulletin de la Société Philomathique* de février 1823, p. 36, d'avoir fait cette distinction comme de forces d'espèce différente.

direction généralement oblique aux faces où elle s'exerce. Il établissait ainsi, dans un Mémoire du 30 septembre 1822 ([1]), d'abord une théorie purement cinématique des dilatations et condensations d'un corps quelconque en divers sens autour de chaque point, puis ses beaux et féconds théorèmes relatifs aux pressions ou tensions ([2]) sur diverses faces, en déterminant leurs relations tant entre elles qu'avec les forces accélératrices ou les inerties, au moyen de la considération si simple de l'équilibre obligé d'un élément tétraèdre et d'un élément parallélépipède; théories qui conviennent à l'intérieur de toutes les masses solides ou fluides, en repos ou en mouvement.

3. Après avoir développé, de 1827 à 1829, les considérations très-générales qui se trouvaient ainsi en germe dans son Mémoire de 1822 ([3]), Cauchy, dont les équations

---

([1]) *Recherches sur l'équilibre et le mouvement intérieur des corps solides ou fluides élastiques ou non élastiques.* On ne connaît ce Mémoire (paraphé à l'Académie le jour de sa présentation) que par l'extrait de moins de quatre pages qui en a été imprimé au *Bulletin de la Société Philomathique* de janvier 1823, p. 9, et par les citations que Cauchy en fait à la page 177 du volume de 1828 des *Exercices de Mathématiques*, où, après en avoir reproduit les formules, il les complète ou plutôt les rectifie aussitôt par l'addition, à celles des composantes normales de pression, d'un terme essentiel, moyennant lequel les formules, particularisées, se trouvent être d'accord avec les équations tant *indéfinies* que *définies* de Navier.

([2]) Dans toutes les formules données par lui et depuis lui, ces résultantes d'actions entre particules à travers diverses faces, qui ont été appelées par Lamé *forces élastiques*, sont réellement des *tensions* ou *tractions*, et non des pressions proprement dites, lorsque leur valeur est positive. Aussi M. Clebsch les désigne par la lettre *t* suivie d'indices (*Theorie der Elasticität fester Körper;* Giessen, 1863).

([3]) Verdet, à la p. 79 de son *Introduction*, ne cite que Cauchy, Green, Poisson, Lamé, comme continuateurs de la théorie de l'Élasticité, qu'il attribue à Fresnel. Il n'a pas connu apparemment le Mémoire du 14 mai 1821, de Navier, incontestablement inventeur de cette théorie, et, en ne parlant que des volumes des *Exercices* de Cauchy de 1827 et 1828, il n'a pas remarqué les renvois du volume de 1828 au Mémoire de 1822, où toutes les bases étaient posées (voir l'*Historique* mise en tête de l'édition, 1864, des *Leçons*, à l'École des ponts et chaussées, de Navier, nos xxiij et xxiv).

s'appliquaient au mouvement intérieur de corps élastiques d'une contexture différente dans les divers sens, fut engagé, dit-il (1), par quelques personnes, à en faire une application à la théorie de la lumière.

Dans une première Communication à l'Académie, le 12 janvier 1829 (2), il arriva aux lois principales des vibrations lumineuses dans les systèmes *isotropes* ou d'égale élasticité en tous sens (3), et dans ceux où tout est symétrique autour d'un axe. Mais son premier mémoire généralement connu a été lu à l'Académie les 1er et 31 mai, 7 et 14 juin 1830 (4). Comme Fresnel, il supposa que le fluide éthéré, vu l'extrême petitesse de ses oscillations, vibrait à la manière d'un solide, c'est-à-dire d'un système de molécules conservant leurs premiers arrangements entre elles, et, aussi, que celui qui remplit les intervalles des molécules des cristaux a été amené, par leur action, à un nouvel état stable dans lequel il possède, en divers sens, des résistances élastiques d'intensités différentes, comme s'il était cristallisé lui-même.

Adoptant encore l'idée ingénieusement simplificatrice du grand physicien, il introduisit analytiquement, dans ses équations différentielles, la condition de mouvements se propageant par ondes planes, ou « restant les mêmes » pour toutes les molécules situées dans chaque plan » parallèle à un *plan invariable* donné », ces mouvements vibratoires étant, d'abord, supposés rectilignes, ou tels que les déplacements des points, projetés suivant trois direc-

---

(1) *Bulletin des Sciences* (du baron de Férussac), 1830, t. XIII, p. 415.

(2) On peut voir une récapitulation de ses travaux au *Compte rendu des séances de l'Académie des Sciences* du 15 janvier 1839, t. XXVIII, p. 58.

(3) Le mot *isotrope* a été employé pour la première fois par Cauchy en 1842, séance de l'Académie du 12 septembre.

(4) Il occupe les pages 19 à 72 du cinquième volume, inachevé, des *Exercices de Mathématiques*. Il a besoin d'être complété, quant aux conclusions surtout, par l'extrait cité du *Bulletin Férussac*.

[redacted]



tions rectangulaires, aient pour grandeurs trois constantes multipliées par une même fonction périodique, réductible au cosinus d'une fonction linéaire des trois coordonnées et du temps. Cauchy tira de là presque immédiatement trois relations entre les trois angles, supposés donnés, qui déterminent la direction de la normale commune aux plans des ondes, la vitesse commune de leur propagation, et trois autres angles, aussi inconnus, devant déterminer la direction des petites vibrations rectilignes des molécules.

L'élimination de ces trois derniers angles fournit, pour déterminer le *carré* de la vitesse de propagation, une équation du troisième degré, indiquant que, d'après ces suppositions, une onde plane, provoquée quelque part, se divise généralement, en avant comme en arrière, en trois autres qui se propagent avec des vitesses différentes, et où les mouvements vibratoires affectent trois directions rectangulaires fixes, dépendant à la fois de la direction du plan de l'onde et de la contexture isotrope ou hétérotrope du milieu, c'est-à-dire de la grandeur relative des divers paramètres ou coefficients d'élasticité entrant dans les équations différentielles ainsi traitées.

4. L'équation du troisième degré aux carrés des vitesses de propagation, si on la divise par le cube de son inconnue, donne, en coordonnées polaires, une certaine surface dont les rayons vecteurs sont proportionnels aux inverses des vitesses de propagation des ondes planes qui leur sont perpendiculaires. C'est, comme il a été remarqué depuis, la polaire réciproque, par rapport à une sphère concentrique d'un rayon égal à l'unité, de la *surface des ondes lumineuses*, à trois nappes, surface qui a pour propriété caractéristique d'être tangente, à chaque instant, à toutes les ondes planes qui seraient parties du centre d'ébranlement, ou de l'origine, en même temps et dans tous les sens.

Pour que cette analyse donne la surface d'onde qui a été trouvée, par Fresnel, si bien et si indépendamment de la

[redacted]



partie aujourd'hui rejetée de sa théorie mathématique, il faut d'abord, si l'éther de l'intérieur des cristaux est réellement de contexture élastique différente en divers sens, qu'il offre trois plans rectangulaires de symétrie de contexture, ce que la théorie de Fresnel lui présentait à tort comme devant avoir lieu pour tout système élastique. Mais Cauchy démontre qu'il faut de plus pour cela, en prenant (afin de simplifier) pour axes coordonnés les trois intersections mutuelles de ces plans de symétrie, qu'il y ait entre les neuf paramètres ou coefficients d'élasticité restants, *quatre* certaines relations qu'il indique (¹).

Moyennant, en effet, ces quatre conditions, et pourvu aussi que l'éther ne supporte pas préalablement (n° **14** ci-après) des pressions considérables inégales en divers sens, la polaire réciproque de l'onde, du sixième degré en coordonnées ordinaires, se décompose en un ellipsoïde et en une surface du quatrième degré; et l'onde elle-même se partage, 1° en un autre ellipsoïde, donnant des vibrations que l'on reconnaît être *à peu près* longitudinales ou *presque* perpendiculaires aux plans des ondes, et 2° une autre surface du quatrième degré, celle de Fresnel, donnant des vibrations qu'on trouve être *à peu près* transversales, c'est-à-dire s'écartant peu du plan des ondes planes ou tangentes à cette surface, dans les limites toujours étroites des degrés de biréfringence qu'offrent les cristaux connus.

**5.** Ces quatre conditions ou relations de Cauchy, en apparence compliquées et singulières, expriment néanmoins très-approximativement (²) ce qu'il y a de plus simple en

---

(¹) Ce sont les relations (156), (160), (164) et (172), p. 64 à 67 du Mémoire cité de Cauchy, de 1830. Les trois premières portent le n° 6 à l'article du *Bulletin Férussac*.

(²) Mémoire sur la distribution des Élasticités autour de chaque point d'un solide ou d'un milieu de contexture quelconque, particulièrement lorsqu'il est amorphe sans être isotrope (*Journal de Mathématiques pures et appliquées* de M. Liouville, t. VIII, 2ᵉ série, août et septembre 1863. *Voir* au

fait de constitution élastique après l'isotropie, à savoir l'état ou la constitution d'un milieu dont l'isotropie primitive aurait été altérée par des compressions ou dilatations inégales, qui, comme on sait, peuvent se réduire à trois dans des directions rectangulaires. Comme l'onde de Fresnel détermine admirablement, quand on se tient à une première et déjà très-grande approximation, toutes les circonstances de la marche de deux des trois systèmes d'ondes planes, ou celles des deux rayons à vibrations quasi-transversales et éclairantes, il résulterait ainsi des premiers travaux de Cauchy que si l'éther de l'intérieur des cristaux *se trouve dans un état élastique hétérotrope,* comme il le supposait après Fresnel, ce doit être cet état simple d'*isotropie altérée* par des actions qui auraient cessé d'agir après avoir produit leur effet.

6. Cauchy aperçut bientôt que cette analyse de mai et de juin 1830 ne suffisait pas pour expliquer des phénomènes lumineux plus délicats, tels que la dispersion, la polarisation circulaire, etc. Aussi, dès le mois suivant, il insérait dans un recueil (¹), à la suite d'une Note sur la réflexion et la réfraction, une page sur la dispersion, où il tenait compte, suivant un conseil qu'il dit lui avoir été donné par Coriolis,

---

nº 23, p. 406). On peut en donner une démonstration plus simple et plus générale que je n'ai fait alors.

J'ai dû, dans ce Mémoire de 1863, car cela était dans mon sujet, faire, des conditions présentées par Green pour que les vibrations soient exactement transversales dans les cristaux, une réfutation qui atteint également les conditions *de biréfringence* proposées par Lamé, et prouver que ces conditions n'expriment que l'isotropie, qui exclut la biréfringence. Aussi Lamé et Green ne sont pas compris dans l'analyse que je fais des recherches de divers auteurs sur la lumière. Il importe que des hommes de talent ne s'égarent plus, en pareille matière (*Journal des Mathématiques*, 1866, t. XI, p. 5), sur les errements des deux illustres auteurs de tant d'autres travaux plus dignes d'eux. Je ne crois pas utile, non plus, de mentionner quelques tentatives qui ont été faites par Poisson, en regardant l'éther comme tenant du solide et du fluide dans les vibrations qu'il exécute (T. XIII des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1839).

(¹) *Bulletin de M. de Férussac*, t. XV, p. 9.

de termes différentiels d'un ordre supérieur au second dans les séries de Taylor, exprimant les grandeurs relatives des déplacements de molécules très-voisines les unes des autres. Il y montrait qu'en ajoutant seulement à l'équation différentielle d'un de ces déplacements projetés un terme affecté de sa dérivée quatrième par rapport à une coordonnée transversale, comme il en résulte, dans l'expression de la vitesse de propagation, l'addition d'une partie inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde, la mise en compte d'un pareil terme suffisait pour donner la vitesse de propagation d'autant plus petite que cette longueur est plus grande, et par conséquent pour faire varier, en conformité avec l'expérience, la réfrangibilité avec la couleur du rayon. Cette idée fut développée dans un grand Mémoire *sur la dispersion de la lumière*, dont l'impression, commencée en France en 1830, fut complétée à Prague en 1835 et 1836 [1]. Nous dirons plus loin les difficultés sérieuses qui s'opposent à ce que ce point de vue soit adopté (*Voir* n° 17).

7. L'examen que fit Cauchy, dans le même Mémoire de 1836, de ce qui doit se passer lors de la réfraction et de la réflexion de la lumière [2], le détermina bientôt à considérer un mouvement par ondes planes plus général que ne sont les mouvements vibratoires rectilignes et de même amplitude partout. Il reconnut d'abord, en novembre 1838 [3] que les trois équations différentielles des déplace-

---

(1) *Nouveaux Exercices de Mathématiques. Voir* aussi diverses lettres de Cauchy à Ampère aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*; 1836, 22 février, p. 182; 29 février, p. 207; à Libri, 28 mars, p. 341; 11 avril, p. 364; 2 mai, p. 427; 9 mai, p. 455.

(2) *Nouveaux Exercices de Mathématiques*, p. 56 à 60 et 200 à 203, et Lettres insérées aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* de 1836, premier semestre, où un *Mémoire lithographié* la même année est souvent cité.

(3) 19 et 26 novembre, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 867 et 907.

[redacted]



ments moléculaires pouvaient encore être satisfaites en ajoutant trois constantes, de grandeurs différentes, aux arcs des cosinus dont les trois projections de ces déplacements sont affectées comme on a dit (n° 3); ce qui suffit pour faire parcourir aux molécules, au lieu de lignes droites, de petites ellipses parallèles à un deuxième *plan invariable* (son premier *plan invariable* étant celui auquel les ondes sont parallèles). Puis, dans un second Mémoire, présenté le mois suivant [1], il montra que les mêmes équations pouvaient être satisfaites tout aussi bien si les trois multiplicateurs des cosinus étaient affectés d'exponentielles réelles, dont les exposants soient de même forme linéaire en $x, y, z, t$, que les trois arcs des cosinus, avec des coefficients négatifs qu'il a appelés d'extinction par le temps et d'extinction par l'espace; car il en résulte que les amplitudes des oscillations moléculaires décroissent en progression géométrique, à mesure qu'il y a accroissement arithmétique, ou du temps, ou de la distance des diverses molécules à un certain *troisième plan invariable*.

Les conditions, généralement au nombre de six, que doivent remplir les constantes entrant dans ces expressions nouvelles et plus générales des déplacements moléculaires par ondes planes, peuvent être établies en les substituant dans les trois équations différentielles à satisfaire, et en égalant séparément à zéro, après les développements, ce qui affecte le cosinus et ce qui affecte le sinus de la partie variable des arcs dans chaque équation.

Mais on obtient bien plus facilement ces six conditions si, avant la substitution, l'on remplace les trois cosinus par des exponentielles imaginaires dont ils sont les parties réelles, et si ensuite on dédouble en six, par la séparation

---

(1) 10 et 17 décembre, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 985 et 1044.

des parties imaginaires, les trois équations symboliques ainsi obtenues d'abord.

L'extinction par le temps, bien que possible analytiquement, est toujours abstraite dans les calculs, parce qu'elle ne répond à rien d'observable; en sorte qu'on n'y laisse subsister que des vibrations *persistantes*. Et, quant à l'extinction par l'espace, qui est une rapide diminution des amplitudes des vibrations à partir d'un certain plan et d'un des deux côtés de ce plan, comme elle serait accompagnée, du côté opposé, d'une rapide augmentation, inadmissible si le plan se trouve dans l'intérieur d'un milieu, Cauchy ne la suppose y exister qu'à partir d'une face séparant ce milieu d'un autre milieu d'une nature différente. Il en résulte des rayons appelés *évanescents*.

8. Muni de ces expressions plus générales des déplacements moléculaires possibles par ondes planes, et en les prenant surtout sous la forme d'exponentielles dont les exposants linéaires ont des coefficients tant imaginaires que réels, Cauchy put donner une admirable analyse de la formation de rayons réfléchis ou réfractés, les uns propageables, les autres évanescents, à la surface de séparation de deux milieux quelconques, dont l'un peut être opaque. Il arriva ainsi, entre autres résultats remarquables, à prévoir des faits de polarisation elliptique, dont de belles et délicates expériences de M. Jamin ont merveilleusement confirmé l'existence annoncée [1], et qui se passent surtout pour des angles d'incidence égaux ou presque égaux à celui sous lequel on regardait, jusque-là, la polarisation par réflexion comme complète.

9. Il fallait, spécialement pour évaluer les *quantités* de lumière réfléchies et transmises sous diverses incidences, pouvoir poser les conditions du *raccordement* des ondes, qui s'opère sur la limite mutuelle de deux milieux, ou les

---

[1] Divers articles des *Comptes rendus*, vers 1849 et 1850.

[redacted]



relations qui doivent exister entre les mouvements des molécules éthérées en deçà et au delà de leur surface de séparation. On pouvait présumer ce que ces conditions devaient être pour la grande partie, car Fresnel, *a priori*, en avait posé plusieurs, dont il avait déduit des formules vérifiées par des faits nombreux ([1]). Pour obtenir les mêmes résultats principaux avec la théorie nouvelle, Cauchy aperçut qu'il fallait supposer l'égalité, de part et d'autre et à des distances insensibles de la surface de séparation, non-seulement entre les composantes, de même direction, du déplacement des molécules éthérées, mais même entre leurs dérivées premières, prises par rapport à une coordonnée perpendiculaire à cette surface.

Or, il s'agissait de motiver rationnellement ces conditions, dites de *continuité*, ou de changement graduel et non brusque, ni rapide, des mouvements d'un côté à l'autre. Cauchy avait à les rendre compatibles avec sa théorie, où l'éther était supposé avoir des résistances élastiques et aussi des densités différentes dans l'air et dans les divers corps solides où il se trouve répandu.

Cette difficulté a longuement et à bien des reprises occupé Cauchy ([2]). Et l'on peut dire aujourd'hui qu'il ne l'a jamais surmontée, et qu'elle ne pouvait pas l'être.

---

([1]) Mémoire sur la loi des modifications que la réflexion imprime à la lumière polarisée, t. I de ses *Œuvres complètes*, n° XXX, p. 767 et déjà aux n°s XVI, XVII, XXI, XXIX.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 18 mars 1839, t. VIII, p. 374, ou (publié à part) : *Méthode générale propre à fournir les équations de condition relatives aux limites des corps dans les problèmes de Physique mathématique*. — On peut voir déjà aux *Nouveaux Exercices* (Prague, 1835), p. 202, 203, mentionné le *Nouveau principe de Mécanique*, qu'il croit pouvoir avancer, qu'il promet de développer, et qu'il rappelle au t. VIII cité des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, p. 969, dans une réponse à M. Mac-Cullagh; et aussi, au t. XVI (1843), 23 janvier, p. 152, et 1848, t. XXVII, p. 99.

On peut voir au t. X, 17 février 1840, p. 266, l'importance que Cauchy attribuait au *principe* de cette méthode.

[redacted]



En effet, le principe des conditions à remplir aux limites mutuelles des corps, dans l'intérieur desquels diverses forces agissent et divers mouvements se produisent, n'était point à trouver; il résulte de la simple application des théorèmes généraux de la mécanique, sans hypothèses exceptionnelles. Ces conditions, dès 1821, avaient été posées par Navier, qui arrivait, par la méthode générale de la mécanique analytique de Lagrange, à établir à la fois les équations différentielles dites *indéfinies* ou relatives à tous les points de l'intérieur d'un solide élastique, et les équations de condition dites *définies* ou aux *limites*, s'appliquant aux points de la surface enveloppe. Quoiqu'il ne parlât pas de pressions intérieures, il est facile de voir, en comparant ces dernières équations avec les formules de pressions trouvées peu après par Poisson et Cauchy, que les équations de Navier reviennent à égaler les trois composantes des pressions extérieures que les éléments de la surface-enveloppe supportent, avec les composantes, de sens opposé, des pressions intérieures, s'exerçant sur ou à travers les mêmes éléments. C'est aussi en posant pour deux milieux contigus, entre les pressions de part et d'autre de leur face de séparation, de pareilles égalités, ressortissant naturellement des intégrales doubles que l'intégration par parties de Lagrange détache des intégrales triples entrant dans l'équation générale d'équilibre ou des travaux virtuels relative à tout le système, que Green, Mac-Cullagh et M. Neumann établissaient leurs conditions-limites en traitant les problèmes de la réflexion et de la réfraction.

Or, avec l'hypothèse que fait Cauchy, *d'une élasticité inégale de l'éther* dans les milieux de nature différente, l'égalité ainsi posée, soit par une pareille analyse, soit à la suite du plus simple raisonnement, entre les pressions exercées de part et d'autre, ne saurait donner cette *continuité* du mouvement dont il dit qu'il faut adopter le prin-

[redacted]



cipe ([1]), et qui satisfait aux expériences. Aussi, après avoir exposé ses doutes embarrassants ([2]), il conclut à rejeter la méthode de Lagrange ([3]), et jusqu'à l'équation générale de l'équilibre et du mouvement, de l'auteur de la Mécanique analytique ([4]), comme ne pouvant, dit-il, s'appliquer aux questions du genre de celles qui l'occupent.

10. Mais cette égalité dont nous parlons, des pressions exercées de part et d'autre sur une même surface, ne dépend ni de l'usage du calcul des variations à la manière de Lagrange, ni de l'équation générale, par $d$ et $\delta$, de nullité de la somme des travaux virtuels des forces, tant motrices que d'inertie, dont toute la Mécanique analytique est en quelque sorte le développement. Comme la pression sur un élément de surface n'est autre chose qu'une résultante d'actions moléculaires qui s'exercent à travers sa superficie, le principe général incontesté de l'égalité de chaque réaction à l'action contraire entraîne nécessairement celui de l'égalité des pressions sur ses deux côtés. Et cette égalité doit toujours être posée, si les deux pressions sont supposées n'être exercées que sur une couche d'un mélange, dont on admettrait l'existence, entre les molécules des deux milieux contigus (tels que l'air et le verre); car un prisme de cette couche intermédiaire, qui ne peut être supposée qu'excessivement mince, ne saurait être tenu en équilibre à l'aide des autres actions, qui seraient exercées sur sa surface latérale de hauteur excessivement petite, si ses deux bases, de dimensions incomparablement plus grandes,

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 100; 1848.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVI, p. 154; 1843.

([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 27; 1849.

([4]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 60; 1849.

[redacted]



éprouvaient des pressions sensiblement différentes. Aussi les équations aux limites, dont le premier type se trouve au Mémoire de Navier, et qui mettent simplement en équilibre les pressions venant de l'extérieur et les pressions venant de l'intérieur, se rencontrent aussi aux Mémoires de Poisson, de Lamé, etc.; et Cauchy reconnaît, lui-même (1), les avoir employées avec succès dans ses recherches sur les tiges et sur les plaques élastiques (2), bien qu'il n'ait jamais fait usage du calcul des variations ni de la méthode générale de Lagrange (3).

Vainement chercherait-on à concilier la variation continue des mouvements avec une différence considérable entre les grandeurs des coefficients d'élasticité de l'éther dans les deux milieux, en alléguant que dans la nature il n'y a pas de changement brusque, et que, dans une couche de transition, ces coefficients peuvent avoir toutes les grandeurs intermédiaires. Vu l'extrême minceur d'une pareille couche (si elle existe), les dérivées des coefficients d'élasticité, par rapport à une coordonnée normale, y seront extrêmement considérables, comme il arriverait dans une couche qu'on supposerait servir de lien entre deux corps élastiques pondérables, tels que l'air et un métal. Elles rendront fort considérables aussi, et comme brusques, les différences entre les grandeurs des dérivées des déplacements moléculaires, qui sont des fonctions de ces coeffi-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences;* 2 janvier 1849, t. XXVIII, p. 27.

(2) *Exercices de Mathématiques;* 1828 et 1829.

(3) Cauchy objecte (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 15 janvier 1849, t. XXVIII, p. 60), contre l'égalité des pressions exercées des deux côtés de la surface de séparation, qu'il faudrait, pour être autorisé à la poser, tenir compte à la fois des actions des molécules de l'éther et de celles des molécules pondérables entre lesquelles celles-là sont répandues. Mais cette complication, si elle était nécessaire à introduire, ne ferait qu'augmenter la difficulté de la conciliation du principe de continuité de Cauchy avec la différence supposée de résistance élastique de l'éther dans les deux milieux.

[redacted]



cients. Or cela sera contraire, précisément, à cette *continuité*, à cette variation graduelle et fort lente, d'un milieu à l'autre, qu'il faut supposer avec Fresnel et Cauchy, dans les mouvements de l'éther de deux milieux contigus, pour arriver aux résultats que l'expérience a fournis.

11. Ces considérations donnent lieu de penser que l'éther *a la même résistance élastique* dans les corps solides que dans le vide, ainsi que l'ont supposé deux des auteurs dont nous analyserons plus loin les recherches; que ce fluide, ou, pour mieux dire, cet immense solide impondérable est, et par une suite nécessaire, *isotrope,* ou de même contexture élastique dans toutes les directions, aussi bien à l'intérieur des cristaux que dans l'air, l'eau ou le verre, etc.; et qu'il faut chercher, ailleurs que dans des différences de résistance élastique dans plusieurs milieux et en plusieurs sens, la cause de la double réfraction, etc.

12. Aussi bien Cauchy cherchait déjà ailleurs, pendant cette même année 1839, la cause d'autres phénomènes que son analyse de 1830 ne pouvait expliquer. A cet effet, ne conservant de ses précédentes recherches que la forme linéaire et homogène des équations différentielles du second ordre des déplacements très-petits des points de l'éther, il se livra à des considérations purement analytiques tendant à déterminer quelles conditions les coefficients constants de ces équations doivent remplir, pour qu'elles présentent une forme indépendante de la direction des trois axes des coordonnées des mêmes points, ou seulement de deux de ces trois axes (1). Pour ne parler ici que de ce qui concerne les trois axes à la fois, s'ils peuvent être changés de toutes les manières, c'est-à-dire non-seulement de direction dans l'espace, mais encore de sens les uns par rapport aux

(1) *Exercices d'Analyse et de Physique mathématique*, t. I, p. 101 à 132, ou *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 24 juin 1839, t. VIII, p. 985.

[redacted]



autres, en sorte qu'on puisse remplacer l'un d'eux par son opposé, sans changer les deux autres, ou réciproquement, il reconnut que les coefficients se réduisent à deux, affectant, dans chaque équation supposée homogène du second ordre, l'un, une dérivée de la dilatation cubique, l'autre, la somme des trois dérivées secondes, par rapport à chacune des trois coordonnées, d'un même des trois déplacements projetés ($u$, $v$, $w$). Il retrouvait ainsi les équations déjà établies pour l'état élastique appelé par lui *isotrope*.

Mais si les trois axes coordonnés ne peuvent être tournés qu'*ensemble* autour de leur origine, sans changer de sens, si ce n'est tous trois à la fois, l'isotropie analytique n'est pas complète; elle est, comme nous dirons plus loin, *dissymétrique*, ou non accompagnée de symétrie par rapport à des plans; et les équations contiennent alors d'autres termes, affectés *d'un troisième coefficient*, qui multiplie les dérivées de trois binômes différentiels réciproques

$$\frac{dw}{dy}-\frac{dv}{dz},\quad \frac{du}{dz}-\frac{dw}{dx},\quad \frac{dv}{dx}-\frac{du}{dy}.$$

Les moitiés de ces binômes représentent, comme Cauchy l'a montré peu après (¹), les *rotations moyennes* des points d'un élément du milieu, autour de parallèles aux trois axes; et les termes qui les contiennent mettent sur la voie d'expliquer les rotations que certains corps ou certaines dissolutions font éprouver aux plans de polarisation.

Mais il s'agissait de savoir quelles dispositions moléculaires peuvent être propres à introduire de pareils termes ou de pareilles relations; et cette pure analyse ne pouvait l'apprendre.

13. Cauchy eut donc, en 1849, tant pour ce point de théorie que pour d'autres, une idée nouvelle, celle d'admettre qu'à l'intérieur des systèmes réguliers et réticulaires de molécules pondérables, disposées en cellules égales et de

(¹) *Exercices d'Analyse et de Physique mathématique*, t. II, p. 321.

[redacted]



même orientation, qui constituent les cristaux, les atomes éthérés, disposés de la même manière dans toutes les mailles ou alvéoles, l'étaient d'une manière inégale aux divers points de chacune d'elles, d'où il suivait que les équations différentielles linéaires représentant les petits mouvements vibratoires de l'éther des cristaux devaient avoir leurs coefficients, non pas constants, mais *périodiques* (¹), à savoir représentables par des fonctions de coordonnées rectangles ou obliques $x$, $y$, $z$, supposées reprendre les mêmes valeurs toutes les fois que ces coordonnées sont augmentées ou diminuées respectivement d'une ou plusieurs fois les trois dimensions imperceptibles $a$, $b$, $c$, des cellules cristallines.

Les déplacements eux-mêmes doivent se composer d'une partie moyenne relative à chaque cellule, et d'une partie périodique, oscillant autour de zéro. On a besoin, pour l'étude des phénomènes, de déterminer seulement les parties moyennes relatives à chaque endroit : mais on ne les obtiendrait pas avec une exactitude qui suffise pour toutes les explications si, dans les équations différentielles des déplacements individuels, l'on remplaçait chaque coefficient périodique par la grandeur moyenne autour de laquelle il oscille lui-même ; car on sait qu'en général la valeur moyenne d'un produit peut différer très-sensiblement du produit des valeurs moyennes de ses facteurs, supposés faire, de part et d'autre, des écarts périodiques et réguliers (²). Cauchy indique donc comme à opérer, avant de chercher à intégrer les équations, une première analyse,

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 3 décembre 1849, t. XXIX, p. 641-644 ; 3, 17 et 23 décembre 1849, t. XXIX, p. 641, 728, 762 ; et 14 janvier 1850, t. XXX, p. 27.

(²) Si, par exemple, les deux facteurs oscillent autour de zéro, en sorte que leurs valeurs négatives compensent, en moyenne, leurs valeurs positives, comme les produits de celles-là entre elles sont positifs comme les produits de celles-ci, le produit moyen ne sera pas zéro nécessairement.

consistant à remplacer leurs coefficients, ainsi que leurs trois inconnues, par des sommes d'une partie non-périodique et d'un nombre indéfini de termes affectés de puissances de trois exponentielles périodiques, c'est-à-dire à exposants $2\pi\sqrt{-1}$ multipliés par $\frac{x}{a}$ ou $\frac{y}{b}$ ou $\frac{z}{c}$; puis, après les multiplications, à identifier les termes des deux membres contenant leurs trois mêmes puissances. Il en résulte, en divisant de part et d'autre par ces exponentielles, une suite d'équations différentielles linéaires en $x$, $y$, $z$, $t$, à coefficients constants. Elles sont résolubles, comme on sait, par des sommes de solutions particulières consistant, chacune, dans le produit d'un coefficient aussi constant par une autre exponentielle périodique (dite *caractéristique*), dont l'exposant est une fonction linéaire des mêmes quatre variables $x, y, z, t$. Ces solutions particulières répondent à des mouvements *simples* ou par ondes planes. En en substituant une dans chacune des équations différentielles, Cauchy les ramène à des équations algébriques du premier degré entre des coefficients constants; puis il observe qu'on peut, en se bornant à un nombre fini de termes des séries, éliminer entre les équations les coefficients des parties périodiques, de manière à avoir, pour les parties moyennes ou non périodiques des déplacements (c'est-à-dire pour ce qu'on veut obtenir), des solutions aussi particulières, qui sont ce que l'on tirerait de trois équations différentielles nouvelles, dites *auxiliaires*, n'ayant que des coefficients constants; équation qu'on peut construire d'après la forme aperçue de leurs solutions [1].

---

(1) Du moins, c'est à ces trois équations, contenant les déplacements moyens, que M. Sarrau (ci-après, n° 18) attribue cette dénomination d'*auxiliaires;* bien que Cauchy ait peut-être voulu désigner ainsi (*Compte rendu* de la séance du 10 décembre 1849, t. XXIV, p. 689) les équations différentielles en nombre indéfini, à coefficients constants, qu'il tire d'abord des trois équations à coefficients périodiques.

Cauchy apercevait que les trois équations différentielles nouvelles, tirées ainsi d'équations primitives du second ordre, contiendraient et fourniraient de ces termes d'ordre supérieur, pairs et impairs, dont on a besoin pour certaines explications désirées.

Mais, suivant une habitude qu'il n'eut que trop à cette époque de sa carrière, où il se contentait ordinairement de jeter de grandes et ingénieuses idées qui débordaient de sa riche imagination, Cauchy ne développa point celle-là dans ses conséquences. Il ne s'aperçut pas, ainsi, que la méthode qu'il indiquait, si on l'emploie de plusieurs manières, dont aucune n'est moins légitime que les autres, peut donner des résultats les uns conformes, les autres contraires à l'expérience, et qui ainsi se contredisent (*Voir* plus loin n° 21). Ce n'est donc point encore là qu'il faut chercher l'explication de ces phénomènes délicats ou de *seconde approximation* qu'on vient de citer, et dont l'importance est si grande.

**14.** L'analyse de 1830 donnait, aux vibrations des rayons polarisés rectilignement, une direction perpendiculaire au plan de projection du rayon lumineux sur celui des ondes, qu'il coupe obliquement en général. Cela revenait à les rendre parallèles au plan de polarisation, comme ont fait aussi Green, Neumann et Lamé, tandis que dans la théorie de Fresnel les vibrations sont perpendiculaires à ce même dernier plan. Par l'une et par l'autre supposition on obtient, pour l'onde courbe des cristaux à deux axes, la surface de Fresnel; mais l'explication d'autres particularités des phénomènes lumineux paraît exiger la perpendicularité aux plans de polarisation. Cauchy a donc cherché comment il pourrait l'obtenir dans son système d'inégale élasticité de l'éther suivant trois directions. Il n'y parvint qu'en imposant, indépendamment des quatre conditions dont on a parlé ci-dessus (n[os] 4 et 5), deux autres conditions, qui reviennent, en dernière analyse, à ce que l'éther qui est

[redacted]



logé dans l'intérieur des cristaux se trouverait constamment soumis, par cela seul, et suivant les directions rectangulaires de leurs trois axes principaux de contexture, à trois pressions normales, dont les différences deux à deux sont justement égales aux trois différences, aussi deux à deux, de ses trois coefficients correspondants de résistance élastique au glissement relatif des parties (¹). Cela est fort peu probable et même difficilement possible, en sorte que si la perpendicularité, voulue par Fresnel, est réelle, comme il n'y a guère lieu d'en douter, et s'il n'y a pas d'autre moyen que celui-là de l'obtenir dans l'hypothèse de l'inégale élasticité de l'éther suivant diverses directions, elle offre une puissante raison de plus pour rejeter cette inégalité.

15. Les vibrations longitudinales ou quasi longitudinales et non lumineuses que fournit analytiquement l'assimilation de l'éther à un solide élastique sont regardées, par la plupart des géomètres-physiciens, comme un embarras. Bien que Cauchy eût fait en 1830 (²), aux objections que soulevait leur apparition dans les formules, une réponse simple, à laquelle on peut ajouter d'autres raisons (³), il chercha encore en 1839 la condition pour que le rayon *non éclairant* n'existe pas dans ce qui vient du corps lumineux, et pour que, s'il se forme aux dépens d'une petite partie de la

(¹) Mémoire *sur la polarisation rectiligne et la double réfraction*, du 20 mai 1839 (imprimé au t. XVIII, 1843, des *Mémoires de l'Académie des Sciences*).

En effet, dans l'égalité (142) $P - G = Q - H = R - P$ du § I de ce Mémoire, G, H, I sont, dans les trois sens $x, y, z$, les composantes normales de pressions antérieures aux déplacements moléculaires vibratoires, et persistantes ; et P, Q, R sont les coefficients de résistance élastique au glissement.

*Voir* aussi une Note insérée au *Compte rendu de la séance de l'Académie des Sciences* du 17 août 1863, t. LVII, p. 389.

(²) *Bulletin Férussac*, t. XIII, n° 217, p. 425.

(³) Mémoire *Sur la distribution des élasticités*, de 1863, n° 24 (*Journal de Mathématiques*).

lumière dans la réflexion et la réfraction de celle-ci, il s'éteigne à une distance imperceptible de la surface où il a pris naissance.

Pour cela, se bornant aux milieux complétement isotropes, il trouva [1] pour cette condition que les deux coefficients du cas d'isotropie parfaite ou symétrique, dont on a parlé (n° 12) comme d'un résultat d'analyse pure, et qu'il a appelés $\iota$ et $\iota f$, devaient avoir une somme nulle, ou que $1 + f = 0$. Et il trouve même que cette somme $1 + f$ devrait être un peu au-dessous de zéro pour que les vibrations longitudinales créées par l'acte de la réflexion et de la réfraction s'éteignent à peu de distance [2].

D'après les calculs d'actions moléculaires qui l'avaient conduit aux mêmes équations pour les solides isotropes, on aurait $\iota f = \frac{2G}{\rho}$, et $\iota = \frac{G + P_0}{\rho}$, $\rho$ représentant la densité, G le coefficient d'élasticité de glissement de la matière, et $P_0$ la pression ou plutôt la traction ou tension égale en tous sens, que l'éther isotrope éprouvait déjà avant les petits déplacements de ses molécules, et éprouve encore en sus de ce qui provient à chaque instant de ces déplacements en chaque endroit.

Il faudrait donc $P_0 + 3G = 0$ et même un peu au-dessous de zéro. Cela est d'accord avec ses premières recherches, d'après lesquelles le carré de la vitesse de propagation des ondes à vibrations longitudinales est $\frac{P_0 + 3G}{\rho}$. Et cela reviendrait, avec la notation de Lamé, à $\lambda + 2\mu =$ ou $< 0$, car $\iota = \frac{\mu}{\rho}$, $\iota f = \frac{\lambda + \mu}{\rho}$. Cette condition, au premier abord, ne

(1) *Exercices d'Analyse et de Physique mathématique*, t. I, p. 214, 242; ou *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 25 novembre 1839, t. IX, p. 677, et 2 décembre, p. 727.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 9 décembre 1839 . IX, p. 765.

[redacted]



paraît pas impossible, vu qu'en n'attribuant aux molécules de l'éther que des actions mutuelles répulsives et rapidement décroissantes avec l'inverse de la distance moléculaire, $P_0$ et G semblent pouvoir avoir des signes différents. Mais la difficulté ainsi évitée fait place à d'autres; car il est difficile que le carré $\frac{P_0 + G}{\rho}$ de la vitesse de propagation des ondes à vibrations transversales soit positif si $\frac{P_0 + 3G}{\rho}$ est nul ou négatif. Peut-être que de très-fortes agitations de l'éther, étrangères à celles qui se propagent et éclairent, rendent l'intensité moyenne de l'action mutuelle de deux molécules éthérées très-différente de l'intensité réelle de l'action qui répondrait à leurs situations moyennes ou de repos; en sorte que les coefficients $\iota$ et $\iota f$ ne seraient plus ce qu'ils semblent être d'après les calculs de la mécanique moléculaire, faits pour un état moyen ou statique. Mais, plutôt que de tenter d'après cela quelque explication nouvelle, il conviendrait probablement de laisser à l'avenir la tâche de dévoiler le mystère, et de déterminer ce que deviennent les vibrations longitudinales de l'éther, comme ce que peuvent devenir aussi des vibrations transversales tout aussi invisibles, et dont la formation, au contact des corps lumineux, est aussi probable que celle des vibrations dont la longueur d'onde se trouve dans les justes limites de la perceptibilité reconnue. La difficulté aura été heureuse, si sa solution future se trouve liée à quelque vue plus complète, à quelque découverte capitale qu'il serait prématuré de pressentir.

16. Parmi les disciples et les continuateurs de Cauchy, il faut distinguer d'une manière toute particulière M. Briot. Le savant maître de conférences, connu par de beaux travaux d'analyse pure, et par des traités où la lucidité et la concision se rencontrent presque constamment alliées, commença en 1859 à s'occuper des phénomènes lumineux,

et présenta jusqu'à la fin de 1863 quatre Mémoires (1), qu'il fit suivre, en 1864, de la publication d'un opuscule très-substantiel où, sous le titre d'*Essais sur la Théorie de la lumière* (2), il reproduisit, en les coordonnant, ses vues nouvelles, et y joignit, sous forme condensée, tout ce qu'il conservait de la théorie de Cauchy. La réflexion et la réfraction étaient exceptées : il les traita, depuis, d'une manière complète, dans deux Mémoires de 1866 et 1867 (3).

Il pose, comme Cauchy faisait en 1830, des équations de mouvement de l'éther fondées sur un calcul de résultantes d'actions exercées sur une molécule par toutes celles qui l'environnent à de petites distances, leurs intensités moyennes étant supposées fonctions des moyennes des distances moléculaires, que des vibrations étrangères aux phénomènes lumineux peuvent faire changer continuellement.

Il montre tout d'abord que l'éther, dans les corps cristallisés, ne peut pas affecter lui-même une structure cristalline, comme Cauchy le pensait en 1830; car s'il en était ainsi, observe M. Briot, les cristaux du système cubique polariseraient la lumière, contrairement à l'expérience. Si, comme il le pense avec Cauchy, l'éther est hétérotrope dans les cristaux des autres systèmes, il ne peut s'y trouver qu'à l'état d'inégale compression dans deux ou trois sens rectangulaires, ce qu'on a vu plus haut (n^os 5 et 14) résulter de l'une comme de l'autre des deux manières dont

(1) 5 décembre 1859, *Propagation de la lumière dans les milieux cristallisés*; 16 janvier 1860, *Polarisation circulaire*; 4 mars 1861, *Note sur la théorie de la lumière*; 23 novembre 1863, *Sur la dispersion* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 888; L, p. 141; LII, p. 393; LXIII, p. 868).

(2) *Essai sur la Théorie mathématique de la lumière*, in-8°; 1864.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 24 décembre 1866, t. LVIII, p. 1112, et *Journal de Mathématiques*, septembre 1866, p. 305.

*Sur la réflexion et la réfraction cristallines*, même journal, juin 1867, p. 185.

[redacted]


Cauchy a obtenu, au moins approximativement, la surface de Fresnel.

Dans le système prismatique régulier, ou à *un* axe, le calcul fait par M. Briot montre que le rayon ordinaire a ses vibrations moléculaires perpendiculaires à l'axe du cristal, et exactement transversales ou parallèles au plan des ondes, tandis que les vibrations du rayon extraordinaire ne sont que quasi transversales, ou font un petit angle avec ce plan.

La polarisation circulaire exige la dissymétrie de structure du cristal solide, ou des molécules intégrantes répandues dans la dissolution où s'accomplit ce phénomène, qui ne s'explique bien, avec ses lois constatées, qu'en admettant, dans les équations différentielles du mouvement, des termes du troisième ordre suffisamment grands pour influer. M. Briot introduit ces termes au moyen de la supposition, faite par Cauchy en 1849, d'inégalités périodiques dans la distribution des atomes de l'éther; il en développe, à ses *Essais* de 1864, les calculs, dont il n'avait fait qu'indiquer le résultat en 1860. Au mémoire ou à la Note de 1861, il montre que le fait, expérimentalement établi, de la constance de la vitesse de propagation du rayon *ordinaire* produit par les cristaux à un axe quel que soit l'angle fait avec cet axe par l'onde incidente, exige que les vibrations soient, comme le pensait Fresnel, perpendiculaires au plan de polarisation.

17. Le dernier des quatre Mémoires de M. Briot, antérieurs à 1864, est relatif à la dispersion. L'auteur montre clairement qu'elle ne saurait être expliquée (ainsi que nous avons dit au n° 6) comme l'avait espéré Cauchy, en tenant compte des termes différentiels d'ordre pair et supérieur au second, notamment ceux du quatrième ordre, dans les développements de Taylor exprimant les différences entre des déplacements de molécules voisines; car ces termes, s'ils pouvaient avoir une influence notable, donneraient, pour

les rayons diversement colorés, des vitesses de propagation différentes aussi bien dans le vide ou les espaces célestes que dans les corps solides tels que le verre ; or cela est contraire à ce qu'apprend l'observation des étoiles changeantes. En conséquence, M. Briot fait dépendre aussi la dispersion des termes que fournit la supposition d'une distribution périodique de l'éther. Il montre qu'en astreignant à certaines conditions la forme de la fonction des distances entre molécules, qui mesure l'intensité de leur action reconnue répulsive, on peut remplir toutes celles qu'il pose pour les diverses explications, notamment celle de la constante vitesse de propagation du rayon dit *ordinaire*. Si la fonction est, par exemple, supposée algébrique et monôme, c'est-à-dire inverse d'une certaine puissance de la distance moléculaire, M. Briot montre que cette puissance devrait être la sixième. Il ne cherche pas, dans ses écrits de 1859 à 1864, à annuler, comme l'avait tenté Cauchy, les vibrations longitudinales (n° 15), ce qui, toujours avec la forme monôme, exigerait la puissance $\frac{4}{3}$ au lieu de la puissance 6, et entraînerait des impossibilités. On peut voir, cependant, dans son Mémoire de 1866, relatif à la réflexion et à la réfraction à la surface de séparation de deux milieux isotropes, qu'il regarde comme possible cette annulation, ou cette prompte extinction des vibrations longitudinales [1]; ce qui entraînerait à renoncer à la loi de répulsion trouvée dans ses écrits précédents, où il la proposait sans doute simplement comme exemple analytique.

Du reste, dans ce Mémoire de 1866, et dans celui de 1867 qui est relatif à la réflexion et à la réfraction par les cristaux, M. Briot donne, de ce double phénomène, une théorie

(1) *Journal de Mathématiques*, t. XI, p. 319 et 325, n°s 15 et 22 du Mémoire. Son analyse est empruntée en partie au Mémoire de Cauchy du 2 mars 1840 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. X, p. 347).

complète et mathématiquement exacte, en partant, comme de chose établie, du *principe de continuité*, en effet incontestable, de Cauchy et de Fresnel, auquel il donne même, dit-il, plus d'extension.

En cherchant à motiver théoriquement ce principe (*voir* ci-dessus, n° 9), il ne parle point de la pression mutuelle des deux milieux, qui avait été considérée par Green, par Mac-Cullagh, par Neumann, et, avant eux, dans des questions dont l'analogie n'est point douteuse, par Lagrange, Poisson et Cauchy lui-même. S'il l'avait considérée, il eût aperçu, sans aucun doute, que ce principe de continuité des mouvements, adopté pour ses conséquences, n'est point compatible avec la supposition, faite d'après Cauchy, d'une élasticité différente de l'éther dans les deux milieux que sépare la surface où s'opèrent la réflexion et la réfraction.

18. Bien que M. Sarrau, ingénieur des manufactures de l'Etat, dans ses deux remarquables *Mémoires sur la propagation et la polarisation de la lumière dans les cristaux* [1], ne se soit point occupé de la réfraction et de la réflexion [2], il a adopté une supposition avec laquelle la difficulté que nous venons de signaler dans leur explication n'existe pas. Il a en effet, et pour un autre motif, supposé que dans tous les milieux l'éther a la même élasticité, ou oppose la même résistance au déplacement relatif de ses parties; que cette résistance élastique est aussi la même en tous sens autour de chaque point, en sorte que, jusque dans l'intérieur des alvéoles ou cellules intermoléculaires égales et semblablement orientées dont les cristaux se composent, l'éther ne cesse nulle part d'être isotrope.

---

(1) Présenté en 1865 : *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 5 juin, t. LX, p. 1174, et publié au *Journal de Mathématiques*, janvier et février 1867, p. 1 et 33; février et mars 1868, p. 59 et 88.

(2) Si ce n'est dans un très-court passage, n° 4 du chapitre IV, p. 87 de son deuxième Mémoire.

[redacted]



Mais, d'un point à l'autre de chaque cellule, il admet que *sa densité change,* à cause de l'attraction qu'exerce sur lui la matière pondérable, en sorte que cette densité de l'éther est une fonction périodique des coordonnées des points du milieu cristallin où il se trouve disséminé.

Cette périodicité (celle de la densité) est la seule dont la théorie de M. Sarrau exige l'existence dans la constitution de l'éther des cristaux. Elle lui suffit, sans avoir besoin de spécifier la forme de la fonction représentant la variation de la densité dans chaque cellule, pour tirer, à la manière de Cauchy (n° 13), des équations différentielles du second ordre à coefficients périodiques où se trouvent engagés les déplacements effectifs des atomes éthérés, ces équations, dites *auxiliaires,* à coefficients constants, où n'entrent plus que leurs parties non périodiques, c'est-à-dire les déplacements moyens locaux, et qui contiennent, avec leurs dérivées du second ordre, ces dérivées d'ordre supérieur, spécialement du troisième et du quatrième ordre, qu'on a dit être nécessaires aux explications de la double réfraction circulaire et de la dispersion.

Je n'ai pas besoin de citer et d'analyser ici, avec l'éloge que méritent les diverses parties de ce beau travail, la manière élégante dont il développe et interprète d'abord, dans toute sa généralité, l'idée de Cauchy, en résumant l'application dans un théorème qui fournit sans calcul les équations auxiliaires; ni la série si bien ordonnée des variétés de forme qu'il donne aux équations suivant les diverses symétries, etc., de structure cristalline définies géométriquement par Bravais, et expérimentalement par les minéralogistes et les physiciens. Qu'il me suffise de dire que tous les résultats des expériences, même les plus singuliers, tels que ceux qui sont offerts par le quartz, le chlorate de soude, l'acide tartrique, etc., se rangent dans les explications qu'offrent ses équations, avec la spécialité que leur imprime la structure constatée de chaque cristal; en sorte que

[redacted]



son dernier chapitre peut, comme il le dit ([1]), servir de complément et de commentaire aux dernières recherches de Fresnel, en mettant en outre les expérimentateurs sur la trace de nouveaux sujets de recherches.

19. M. Sarrau se débarrasse hardiment et nettement des vibrations longitudinales en faisant ([2]) la supposition un moment indiquée par Cauchy, revenant (n° 15) à $\iota + \iota f = 0$, ou $P_0 + 3G = 0$, ou $\lambda + 2\mu = 0$ suivant les notations, et qui reproduit exactement, dit-il, les faits d'observation, en donnant « une extrême simplicité aux équations des phénomènes »; supposition dont il serait difficile de préciser la cause physique, mais dont on peut, continue-t-il, retrouver l'origine dans une hypothèse de Fresnel sur la constitution de l'éther. Comme les deux termes du binôme qu'il annule ainsi sont deux fonctions de la densité de l'éther ([3]), on voit que l'*inaptitude* de cet agent à propager des vibrations longitudinales, *quelle que soit sa densité,* que M. Sarrau fait varier comme on a dit, viendrait de ce qu'une certaine fonction $\varphi(\rho) + \psi(\rho)$ de cette même densité $\rho$ serait constamment zéro *malgré le changement de grandeur de sa variable.* Il faut convenir que c'est une propriété un peu difficile à admettre dans une fonction.

Quoi qu'il en soit, M. Sarrau obtient ainsi, entre autres choses, la perpendicularité, supposée par Fresnel, des vibrations rectilignes au plan de polarisation, et même au rayon lumineux de l'intérieur des cristaux biréfringents; ce qui fait faire généralement à ces vibrations un petit angle avec le plan des ondes.

20. La *dispersion* n'entrait pas dans le programme que M. Sarrau s'était imposé par le titre de son Mémoire, pro-

---

([1]) N° 8, du chapitre III du deuxième Mémoire, p. 83.
([2]) N° 16, ou fin du chapitre II du deuxième Mémoire, p. 78.
([3]) N°s 4 et 5 du chapitre III, p. 81.

[redacted]



gramme qu'il a abondamment rempli par son analyse toujours féconde et aux larges allures. Il s'est donc borné à dire [1] que les termes différentiels d'ordre supérieur au second, qu'engendre le passage des équations à coefficients périodiques aux équations à coefficients constants, sont propres à expliquer ce phénomène comme les autres. Si l'habile analyste avait voulu traiter de la dispersion avec détail, je pense qu'il aurait, avec ses habitudes d'exactitude, éprouvé quelque embarras. Les verres ont un pouvoir dispersif considérable : or, puisqu'ils sont isotropes, vu que « leurs molécules n'ont entre elles aucun arrangement déterminé », l'éther de leur intérieur ne saurait offrir cette disposition par cellules égales et de même orientation, produisant la périodicité régulière dont on a pu dégager les termes différentiels propres aux explications désirées. Dans un verre, la densité moyenne de l'éther, variable d'un espace intermoléculaire à l'autre, peut bien être sensiblement constante quand on prend un grand nombre d'espaces ; mais cette *loi des grands nombres* ne constitue pas une périodicité ; ou bien elle constitue ce qu'on pourrait appeler une périodicité indéterminée si l'on veut absolument voir dans cette sorte d'alternance quelque chose de périodique. Nous avons dit (nº 15) que deux quantités périodiques dont chacune a zéro pour moyenne pouvaient avoir un produit moyen différent de zéro : et, en effet, si chacune des deux quantités dont on parle est représentée par l'ordonnée variable d'une courbe sinueuse laissant, entre elle et l'axe des abscisses, des aires d'égale superficie au-dessus et au-dessous de cet axe rectiligne, et si l'on trace une autre courbe dont les ordonnées soient proportionnelles aux produits des deux ordonnées de celles-ci pour la même abscisse, comme les produits d'ordonnées

(1) Nº 9 du chapitre III, p. 89.

[redacted]



négatives sont positifs, ainsi que ceux d'ordonnées positives, la troisième courbe pourra offrir une somme d'aires positives bien plus considérable que la somme d'aires négatives qu'elle offre aussi; d'où *une ordonnée moyenne positive*. Mais cela ne peut avoir lieu que sous des conditions de concordance, telles que celles qui peuvent être offertes par une périodicité régulière, jointe à la commensurabilité des périodes. Si l'on a deux lignes très-sinueuses sans régularité, où, pour une certaine longueur d'abscisses, les ordonnées positives équidistantes et suffisamment nombreuses compensent très-approximativement, en somme totale pour chaque ligne, les ordonnées négatives, la même compensation approchée devra s'établir entre la somme de leurs produits positifs et la somme de leurs produits négatifs; car, vu le défaut absolu de régularité dans les changements d'un sens à l'autre, il n'y a *aucune probabilité* pour qu'une de ces deux sommes de produits soit plus grande que l'autre. Le produit moyen des ordonnées, répondant aux mêmes abscisses, sera donc zéro comme les facteurs moyens.

Si l'on allègue que toute fonction peut être représentée et exprimée par une série de quantités *régulièrement* périodiques, telles que des cosinus ou des exponentielles imaginaires, il peut être répondu que, lorsque la fonction est d'une grande complication, le nombre des termes de la série doit être pris excessivement grand; et cette ressource de représentation d'expressions manque même lorsque la fonction est indéterminée, ou changeante quand on passe d'un point à un autre point, ou d'une file de molécules à une autre file. Il n'est donc permis, dans aucun cas, pour l'intérieur d'un verre, de représenter la densité de l'éther et ses déplacements par des séries périodiques réduites à un nombre limité de leurs termes, comme on fait finalement lorsqu'on emploie le procédé de Cauchy. Ce serait, en effet, remplacer arbitrairement le verre par un cristal,

[redacted]



cubique ou autre, et l'on n'aurait de la dispersion qu'une explication illusoire et comme subreptice.

M. Sarrau, d'après le titre de son Mémoire, relatif aux *cristaux*, n'a pas eu à parler, non plus, des dissolutions salines ou saccharines qui impriment des rotations aux plans de polarisation. S'il l'avait tenté, toujours au moyen des équations qui sont le résultat d'une supposition de périodicité régulière de la variation de densité de l'éther, il aurait certainement rencontré la même difficulté que pour la dispersion produite par les matières vitreuses et amorphes.

21. La périodicité, d'ailleurs, même régulière, même cristalline, donne lieu, dans sa mise en œuvre, à une autre difficulté plus grave peut-être. M. Sarrau divise constamment, par la densité $\rho$ de l'éther (comme avait fait Cauchy), les divers termes de ses équations différentielles, en sorte qu'au lieu de les écrire comme elles ont été posées pour la condition de l'équilibre dynamique, ou de leur donner pour premiers membres, comme Cauchy, Poisson, Lamé, etc., $\rho\frac{d^2u}{dt^2}$, $\rho\frac{d^2v}{dt^2}$, $\rho\frac{d^2w}{dt^2}$, il écrit $\frac{d^2u}{dt^2}$, $\frac{d^2v}{dt^2}$, $\frac{d^2w}{dt^2}$ pour ces membres, $u$, $v$, $w$ étant les déplacements en trois sens $y$, $x$, $z$. Il s'ensuit, comme il suppose l'élasticité constante, et constants par conséquent les coefficients d'élasticité qui affectent, dans les seconds membres, les dérivées de $u$, $v$, $w$ par rapport aux coordonnées, que le seul coefficient périodique qui figure dans ses équations est l'inverse $\frac{1}{\rho}$ de la densité, ou plus généralement, comme il le suppose, une fonction de $\rho$, appelée $e$ [1]. C'est à cette fonction de la densité, affectant ainsi tout le second membre de ses équations, qu'il substitue sa valeur moyenne constante, plus des termes périodiques, en faisant des substitutions semblables pour

[1] T. XIII, p. 82 (n° 6 déjà cité du chapitre III du deuxième Mémoire).

[redacted]



les déplacements $u, v, w$; d'où il tire à la manière de Cauchy, et pour les diverses formes cristallines, les équations avec déplacements moyens (les auxiliaires). Elles lui fournissent, pour la double réfraction et la polarisation rotatoire, etc., des lois de proportionnalité conformes aux expériences.

Mais le facteur $\rho$ aurait pu tout aussi bien être laissé dans le premier membre. En égalant à une quantité périodique, suivant l'hypothèse, cette valeur variable de la densité, au lieu d'y égaler son inverse $\frac{1}{\rho}$, comme $\rho$ affecte une dérivée seconde *par rapport au temps,* tandis que $\frac{1}{\rho}$, de l'autre manière, affectait des dérivées secondes *par rapport aux coordonnées,* on conçoit que le résultat ne soit pas le même, et qu'il rende ce dont on cherche la loi proportionnel à autre chose. C'est ce qui arrive en effet. De cette seconde manière, la plus naturelle des deux, se dégagent des lois fausses, contraires à l'expérience, et consistant en ce que le pouvoir biréfringent, au lieu d'être sensiblement indépendant de la longueur d'onde, serait en raison inverse de son carré, tandis que le pouvoir rotatoire, qui est à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde, serait en raison inverse de sa quatrième puissance. La dispersion seule est explicable de cette seconde manière comme de la première.

Cette conception d'équations à coefficients périodiques, que le grand analyste a livrée à ses disciples à venir, avec le moyen de déduire et d'éprouver ses conséquences, rendra peut-être des services dans d'autres ordres de questions, mais on voit qu'elle n'est pas propre à résoudre les difficultés qu'offrent les parties délicates de la théorie de la lumière.

22. On ne saurait aussi se le dissimuler: une densité variable, jointe à une élasticité constante, est bien difficile

[redacted]



à admettre dans l'éther. Soit qu'on regarde ses atomes comme s'attirant et se repoussant suivant leur distance plus ou moins grande, ou comme se repoussant seulement avec une intensité qui dépend aussi de la distance, il est inévitable de conclure que, lorsque leur rapprochement devient autre, la résistance aux petits changements nouveaux de leurs distances doit être autre aussi.

Une variabilité de densité de l'éther, à l'intérieur des corps terrestres, doit-elle forcément être introduite dans les calculs? Je ne le vois nullement. J'admets comme possible qu'auprès des molécules pondérables l'éther soit plus dense à cause de leur attraction; mais il est à présumer que c'est seulement en couche fort mince, comme l'eau et l'air peuvent aussi se trouver, sur une épaisseur capillaire, tout auprès des corps solides qui y voltigent ou y flottent; ce qui n'a, sur la manière de se comporter de l'ensemble, qu'une influence probablement insensible. Un pareil changement de densité peut donc être négligé dans les calculs mécaniques, sans crainte d'erreur, si l'on peut s'en passer pour les explications, ou s'il n'en fournit que d'illusoires.

23. Ces considérations graves font désirer fortement que l'idée fondamentale sur laquelle Cauchy a basé une théorie rationnelle de la lumière reçoive un complément et des accessoires nouveaux, propres à fournir, de ses phénomènes divers, des explications que les difficultés et les impossibilités présentées ne puissent atteindre. Tout le monde aussi souhaite que l'ensemble offre, s'il est possible, un caractère simple, avec des suppositions naturelles, dont la mise en œuvre analytique s'exécute sans longs calculs, de manière à pouvoir bientôt, dans l'enseignement des écoles, se substituer aux théories incomplétement mathématiques, dont on a été forcé de se contenter jusqu'ici.

Cette pensée a vivement excité, dès 1865 (¹), le zèle et

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 3 juil-

[redacted]



l'esprit de recherche d'un professeur du collége de Gap, M. Boussinesq, qui, quoique jeune ([1]), est connu aujourd'hui par des travaux déjà nombreux de mécanique, d'hydrodynamique, d'analyse et de physique mathématique ([2]). Je crois, après examen, que ce qu'il a proposé à son Mémoire du 5 août 1867, *Théorie nouvelle des ondes lumineuses* ([3]), précédé et suivi de deux autres ([4]), insérés

---

let 1865, t. LXI, p. 19. *Essai sur la théorie de la lumière* (note présentée par M. Lamé).

([1]) Né le 13 mars 1842.

([2]) Ses divers écrits se trouvent : au t. XX des *Savants étrangers* (Ondes liquides ; houle et clapotis pour une profondeur finie quelconque de la mer) ; aux t. XIII à XVII (2e série, 1868-1872) du *Journal de Mathématiques* de M. Liouville (Optique ; mouvement de la chaleur dans des solides athermanes, de contexture symétrique ou dissymétrique ; flexion, torsion, extension et vibrations des tiges élastiques quand les forces sont appliquées vers leurs extrémités d'une manière quelconque ; plaques élastiques, question du nombre des équations à leur contour, etc. ; écoulements réguliers des fluides dans des tubes droits ou courbes, eu égard aux frottements mutuels de leurs filets ; ondes et intumescences positives ou négatives, stables ou instables, dans un canal) ; enfin aux t. LXI à LXXIV (1865-1872) des *Comptes rendus* (Mêmes sujets, et, en outre : Chocs de veines liquides, et action capillaire, à l'état de mouvement ; calcul des écoulements par des orifices en mince paroi en ayant égard à la nullité de la vitesse du liquide à leur centre ; deuxième approximation dans la solution du problème de la poussée des terres ; solution prompte et sûre des équations trancendantes qui se rencontrent dans des problèmes de physique ; faîtes et thalwegs du sol ; mouvements permanents ou non permanents dans les cours d'eau en ayant égard à l'influence de l'agitation tourbillonnaire plus ou moins grande sur l'action latérale mutuelle des couches fluides ; mêmes mouvements en tenant compte des forces centrifuges ; intégration, par coordonnées courbes, d'équations de la *plasticodynamique*, etc.)

([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 235 ; et *Journal de Mathématiques*, t. XIII, 1868, p. 313. — Addition à ce Mémoire, p. 425.

([4]) *Sur les ondes dans les milieux isotropes déformés. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 22 juillet 1867, t. LXV, p. 167, et *Journal de Mathématiques*, 1868, t. XIII, p. 209. — *Études sur les vibrations rectilignes et sur la diffraction dans les milieux isotropes et dans l'éther des cristaux. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 21 octobre 1867, t. LXV, p. 672, et *Journal de Mathématiques*, t. XIII, 1868, p. 340.

[redacted]



aussi au Journal de M. Liouville, est propre à conduire au but désiré.

Dans ce Mémoire d'août 1867, il suppose, comme a fait M. Sarrau, l'éther constamment isotrope et, aussi, mécaniquement homogène ou partout de même élasticité; mais, de plus, également partout de même densité, en un mot identique, sous tous les rapports, à ce qu'il est dans le vide ou dans les espaces célestes. D'autre part, et revenant à une idée émise par lui, en 1865, M. Boussinesq fait participer, dans les milieux pondérables, leurs molécules aux vibrations de l'agent subtil qui en occupe les interstices.

Cette participation des molécules pondérables au mouvement « de l'éther qui les environne de toutes parts » paraissait « probable » à Fresnel (1). Divers passages d'autres auteurs pourraient prouver qu'ils pensaient de même. Mais la difficulté du calcul de ces partages de mouvement les arrêtait; et Cauchy, essayant un calcul de ce genre-là (2) et se tenant à un certain degré d'approximation (3) ne tirait de son Mémoire « sur les mouvements infiniment petits de deux systèmes de molécules qui se pénètrent mutuellement » aucune autre conséquence que celles auxquelles le conduisait le calcul du mouvement d'un seul système, savoir celui des molécules éthérées, supposé modifié d'une manière purement *statique* par son insertion au second système resté immobile.

M. Boussinesq envisage ce qui se passe d'une autre manière. Abstrayant, comme devant être sans influence sensible sur les phénomènes lumineux, les actions des molécules pondérables des corps transparents les uns

(1) *Premier Mémoire sur la double réfraction*, du 19 novembre 1821. *Œuvres complètes*, t. II, p, 278, note.)
(2) *Exercices d'Analyse et de Physique mathématique*, t. I, p. 33.
(3) *Exercices d'Analyse et de Physique mathématique*, t. I, p. 43, 52.

[redacted]



sur les autres ([1]), il suppose que celles de l'éther, beaucoup plus nombreuses, mais d'une masse totale bien moindre, leur communiquent des vitesses très-petites, donnant cependant naissance à des *quantités de mouvement* ou à des *inerties* qu'on ne saurait négliger, bien qu'on puisse le faire généralement pour les *forces vives* qui dépendent de leurs carrés. Il s'ensuit qu'en posant les équations d'équilibre dynamique de l'unité de volume d'un élément du mélange (par exemple celle où entrent les composantes de forces parallèles à la coordonnée $x$), il faut égaler la somme des actions motrices venant de l'éther extérieur à cet élément, non pas à la valeur $\rho \frac{d^2u}{dt^2}$ de la seule inertie de son éther propre, mais à la somme $\rho \frac{d^2u}{dt^2} + \rho_1 \frac{d^2u_1}{dt^2}$ de celle-ci et de celle de sa matière pondérable, $u$ et $u_1$, $\rho$ et $\rho_1$ étant respectivement leurs petits déplacements suivant $x$, et leurs densités.

On a donc simplement à poser les trois équations ordinaires et connues du mouvement d'un système élastique complétement isotrope et homogène, avec deux termes au lieu d'un seul dans les premiers membres, qui contiennent les dérivées, par rapport au temps des déplacements des molécules.

24. Maintenant, comment assigner des valeurs à ces petits déplacements $u_1$, $v_1$, $w_1$ des molécules pondérables dans les sens $x$, $y$, $z$ des coordonnées ? M. Boussinesq, à cet effet, admet qu'elles vibrent constamment *en concordance* avec les molécules de l'éther qui les entoure et qui les sollicite comme fait un liquide à l'égard de petits corps qui y flottent ; en sorte que, dès que les molécules éthérées reviennent à leurs positions de repos, les molécules pon-

---

([1]) Ainsi qu'il le démontre par la considération des vitesses comparées de la lumière et du son.

dérables y reviennent sensiblement aussi, leurs actions mutuelles n'ayant été mises en jeu que d'une manière négligeable, vu la petitesse relative de leurs déplacements $u_1$, $v_1$, $w_1$.

Il substitue donc à ces déplacements inconnus $u_1$, $v_1$, $w_1$ des molécules pondérables, des fonctions des déplacements $u$, $v$, $w$ des molécules de l'éther et de leurs dérivées de divers ordres par rapport aux coordonnées; fonctions qu'il fait linéaires, vu que la petitesse de ces déplacements et dérivées permet des développements de leurs fonctions par des séries de Maclaurin à plusieurs variables $u$, $v$, $w$, $\frac{du}{dx}, \dots$ réduites à leurs termes du premier degré.

Les déplacements de la matière pondérable peuvent sans doute dépendre aussi des vitesses de l'éther, c'est-à-dire des dérivées $\frac{du}{dt}, \dots$ de ses déplacements par rapport au temps $t$; mais, excepté pour l'explication d'un seul phénomène, celui de l'action du magnétisme (*voir* plus loin, n° 30), qui imprime au milieu un genre exceptionnel de dissymétrie, M. Boussinesq, en s'occupant des corps transparents, n'a pas eu besoin d'avoir égard à ces dérivées $\frac{du}{dt}, \dots$ qui ne peuvent être qu'extrêmement peu influentes.

Le principal terme des expressions de $u_1$, $v_1$, $w_1$, simplement proportionnel au déplacement correspondant $u$, $v$, $w$ de l'éther, suffit pour expliquer la propagation de la lumière dans les corps avec une vitesse moindre que dans l'éther libre, et aussi, comme on le verra plus loin, la double réfraction ordinaire ou rectiligne; car, dans les équations différentielles, ce terme produit simplement l'effet d'une augmentation de l'inertie de l'éther dans un rapport constant, qui n'est pas le même suivant les trois axes coordonnés quand le corps est hétérotrope.

Les termes suivants, contenant les dérivées de $u$, $v$, $w$,

[redacted]



lui suffisent, dans les développements linéaires substitués aux déplacements $(u_1, v_1, w_1)$ du corps pondérable, pour expliquer les autres phénomènes. Elles introduisent en effet, de suite, et avec le maximum de simplicité, par la substitution de ces développements dans les $\frac{d^2 u_1}{dt^2}$, $\frac{d^2 v_1}{dt^2}$, $\frac{d^2 w_1}{dt_1}$, ces dérivées de $u$, $v$, $w$ d'ordre supérieur au second, du troisième et du quatrième ordre surtout, dont les faits indiquaient l'existence et la valeur sensible, et qu'on a reconnues nécessaires pour la polarisation rotatoire et la dispersion; sans que ce que l'on en tirera pour ce dernier phénomène ait, comme la première tentative de Cauchy (n$^{os}$ 6 et 15), l'inconvénient, très-bien signalé par M. Briot, de s'appliquer même aux espaces vides de matière pondérable.

25. On conçoit aussi, à l'égard des coefficients constants et d'abord indéterminés qui affectent les déplacements de l'éther et leurs dérivées dans les expressions polynomes de ceux des molécules pondérables, qu'il peut toujours être fait un choix de leurs valeurs relatives, en harmonie avec le mode de contexture de chaque corps transparent, et qu'on puisse ainsi rendre compte rationnellement de tout ce qu'offre de particulier la lumière qui le traverse. Les molécules ou groupes atomiques de divers corps doivent en effet, suivant leur différent rapprochement en différents sens, et aussi suivant leur forme, offrir des mobilités inégales, ou avoir plus ou moins de facilité, dans certaines directions que dans d'autres, à se laisser déplacer et à obéir à l'impulsion de l'éther; de même que, dans un liquide agité de mouvements divers, des corps flottants allongés ou anguleux, ou recourbés en portions d'hélices, etc., sont mus autrement que des corps sphériques de même masse, et sont plus facilement poussés, ou tournés sur eux-mêmes, dans un sens que dans un autre. On peut donc classer et

[redacted]



caractériser, par ces coefficients ou paramètres, toutes les formes cristallines ou autres, et leurs divers genres de symétrie ou de dissymétrie, comme M. Sarrau les a caractérisés par la périodicité variée qu'il attribue à la densité de leur éther.

De cette manière, bien que M. Boussinesq ait supposé à l'éther à la fois une densité et une élasticité partout et en tous sens les mêmes, ses mélanges avec la matière pondérable peuvent avoir tous les genres d'hétérotropie dynamique existants.

26. Aussi après avoir, au § II de son Mémoire cité, déterminé les formes à donner aux expressions des déplacements des molécules pondérables dans les mélanges isotropes, soit dissymétriques, soit symétriques, il peut en une page, au § III, intitulé : *Dispersion et polarisation rotatoire* (des liqueurs), établir rationnellement, et presque sans calcul, une équation analogue à celle que Cauchy a seulement *posée* (n° 12) en vue de ces phénomènes. Si le milieu est *isotrope symétrique*, c'est-à-dire complétement isotrope, un des termes, celui qui contient un de ces binômes différentiels réciproques représentant (même numéro) une rotation, disparaît; et l'on a pour le carré de la vitesse de propagation des vibrations transversales, une expression dont le second terme, affecté de la densité du milieu pondérable et d'un autre coefficient, relatif à sa nature, l'est aussi de l'inverse du carré du temps de la période des vibrations, ou, ce qui y revient, du carré de la longueur d'onde dans le vide; or c'est la loi expérimentale approchée de la dispersion. Et si le mélange est isotrope dissymétrique, comme doit être une dissolution où sont répartis de petits cristaux tous dextrogires ou tous lévogires, comme le terme rotatoire dont on vient de parler est conservé dans l'équation, la vitesse se trouve déterminée par une équation du second degré dont les deux solutions répondent à deux mouvements circulaires, de sens

[redacted]



opposés et de phases différentes, ce qui fait, conformément à l'expérience, tourner le plan de polarisation d'un angle proportionnel au chemin parcouru, et à l'inverse du carré de la longueur d'onde.

Au § suivant IV, intitulé : *Lois plus exactes,* M. Boussinesq tient compte, dans le développement des déplacements de la matière pondérable, de termes différentiels des déplacements de l'éther, d'un ordre supérieur au second; ce qui n'est nécessaire à considérer que pour la dissolution d'acide tartrique, dont la particularité se trouve expliquée par l'addition d'un seul des nouveaux termes.

27. Au § V, intitulé : *Double réfraction rectiligne,* il passe aux milieux cristallins, en faisant observer qu'au point de vue optique leurs différences de contexture en divers sens sont toujours très-faibles, en sorte qu'on peut les appeler, tous, *presque* isotropes; et aussi que dans tous il y a trois plans rectangulaires par rapport auxquels leur contexture est symétrique ou presque symétrique ([1]).

Cette double constitution, en prenant les trois plans en question pour ceux des coordonnées, permet d'élaguer toujours, des développements généraux des déplacements $u_1$, $v_1$, $w_1$ des molécules pondérables, un grand nombre de termes excessivement peu influents, en sorte que ces développements ne diffèrent de ceux qu'on a pour un milieu isotrope, légèrement dissymétrique, qu'en ce que les déplacements $u$, $v$, $w$ de l'éther non différentiés y ont trois coefficients légèrement inégaux. Les petits termes de dissymétrie ou de rotation peuvent, à une première approxi-

([1]) Il démontre dans un article envoyé le 26 décembre 1871, du *Journal de Mathématiques,* que si l'on se borne aux termes principaux des développements de $u_1$, $v_1$, $w_1$, c'est-à-dire à ceux qui produisent la double réfraction rectiligne, tous les cristaux transparents sont optiquement symétriques par rapport à trois certains plans rectangulaires; même ceux des cinquième et sixième systèmes, pour lesquels une telle symétrie n'existe pas au oint de vue cristallographique.

mation, être effacés. On obtient ainsi la double réfraction rectiligne de Fresnel, à cela près que les vibrations lumineuses sont quasi transversales ou inclinées d'un petit angle sur le plan des ondes, et elles sont perpendiculaires aux plans de polarisation comme le veut Fresnel. La vitesse de propagation des rayons ordinaires des cristaux à un axe est toujours, conformément à l'expérience, égale en tous sens, ou la même, quel que soit l'angle de l'onde avec l'axe. L'équation contient des coefficients de dispersion dont la partie principale est la même que pour un mélange dynamiquement isotrope.

Cette partie du Mémoire, *Théorie nouvelle des ondes lumineuses*, que son auteur a été obligé de rendre court, ne contient pas le détail des calculs de la double réfraction ordinaire, parce qu'il revient à un autre Mémoire, purement analytique, présenté sous le titre : *Des ondes dans les milieux isotropes déformés*. Il y étudiait leur propagation au point de vue de l'inégale contexture de la masse éthérée en trois directions, et il démontrait, d'une autre manière que Cauchy, la nécessité de cette persistance, peu probable, comme nous avons dit au n° 14, de l'action de forces déformatrices inégales en trois sens, pour obtenir la perpendicularité, basée par Fresnel sur divers faits, des vibrations aux plans de polarisation. Mais les équations qui donnent ce résultat dans le système de l'inégale élasticité sont obtenues par M. Boussinesq avec des termes de forme toute pareille, dans celui de constante isotropie de l'éther également pressé en tous sens, et de participation de la matière pondérable à ses mouvements vibratoires. Il a ainsi, avec l'onde du 4$^e$ degré, des vibrations dirigées comme le pensait Fresnel et comme l'ont pensé M. Sarrau et M. Briot, mais sans avoir besoin de faire une hypothèse ou de poser une condition pour la loi de l'action mutuelle répulsive des molécules éthérées.

28. Pour revenir au Mémoire principal (*Théorie nou-*

[redacted]



*velle*, etc.), le § VI, intitulé : *Double réfraction elliptique*, ajoute des termes de dissymétrie ou de rotation (n° 12) dans les équations du mouvement des mélanges hétérotropes ou cristallins. Ces termes sont affectés d'un coefficient si petit, qu'on peut le négliger à une première approximation, comme on a dit. En en tenant compte, et en prenant, pour simplifier les calculs, de nouveaux axes, dont deux sont parallèles aux ondes planes excitées, l'équation du second degré, où se trouve engagée la vitesse de propagation, lui fournit deux ondes à vibrations quasi transversales, où les molécules vibrantes décrivent, en deux sens opposés, des ellipses dont les grands axes sont dirigés comme le seraient les vibrations rectilignes, s'il n'y avait aucune dissymétrie.

Le paragraphe suivant est consacré à l'application au quartz. L'auteur montre, par des chiffres, que son analyse donne des résultats s'accordant aussi bien qu'on peut l'espérer, avec les expériences de M. Jamin.

29. Nous ne reviendrons pas sur le sujet du paragraphe suivant et dernier, intitulé : *Conditions à la surface, dites de continuité ; réflexion et réfraction.* Nous avons dit suffisamment (n°s 9, 10, 11, 19) que la nécessité statique de pressions égales de part et d'autre de la surface de séparation des deux milieux, ces conditions de Cauchy et de Fresnel, qui sont en harmonie avec les faits, ne pouvaient s'obtenir qu'autant que l'élasticité de l'éther était supposée la même dans l'un des deux milieux que dans l'autre. Ces conditions, qui ont tant et à tant de reprises occupé Cauchy, sans qu'il ait pu être jamais satisfait, vraisemblablement, des négations (n° 9) auxquelles leur établissement le contraignait, s'obtiennent naturellement dans une théorie où l'éther est supposé un milieu unique, partout identique à lui-même, se comportant dans les phénomènes lumineux comme un immense solide homogène et isotrope.

30. Dans l'*addition* au même Mémoire, il s'occupe, § I,

[redacted]



de la puissance réfractive et du pouvoir rotatoire des mélanges de plusieurs corps pondérables transparents. Sa théorie donne, pour cela, des sommes pures et simples des puissances ou pouvoirs des corps composants, la quote-part de chacun étant proportionnelle à sa densité dans le mélange et à un coefficient spécifique. Ce résultat, que l'expérience a fait adopter pour les mélanges de gaz et pour les mélanges des dissolutions, n'est pas évident dans toutes les théories; mais il va de soi, dans la théorie nouvelle, qui attribue à chaque molécule pondérable la même agitation que si les autres n'existaient pas, les forces élastiques mises en jeu entre ces molécules étant négligeables, vu l'extrême petitesse de leurs déplacements comparés à ceux de l'éther.

Le § II de la même addition est un essai sur l'effet du magnétisme pour faire tourner le plan de polarisation dans un corps naturellement isotrope symétrique, soumis à l'action des deux pôles opposés d'un puissant aimant. Les expressions des déplacements de ses molécules en fonction de celles des molécules éthérées ainsi que leurs dérivées par rapport aux seules coordonnées de celles-ci ne donneraient, par leur substitution dans les équations différentielles du mouvement, qu'une extinction de lumière, ou aucun terme compatible avec la transparence, car la dissymétrie acquise latéralement autour de l'axe commun des deux pôles n'empêche pas la symétrie de se conserver par rapport aux plans qui sont normaux. Mais il en est autrement si, ce qui est naturel, et comme on a dit au n° 24, on fait ces mêmes expressions fonctions aussi des vitesses des molécules éthérées, ou des dérivées premières de leurs déplacements par rapport au temps. Ces dérivées nouvelles, dont l'influence serait négligeable dans les autres contextures déjà étudiées, en ont ici une qui est dominante, malgré la petitesse de l'intensité absolue de la force qui en résulte. Et la preuve que telle doit être l'explication du fait observé, c'est qu'elle fournit les quatre premières des cinq lois expérimentales de Faraday et de Verdet, si l'on introduit

[redacted]



dans le calcul, bien entendu et naturellement, la cinquième loi, qu'il ne peut fournir, et qui porte simplement à faire le coefficient de ce qui est dû à l'action magnétique proportionnel à l'intensité de cette action.

Le § III de ce même supplément traite d'un sujet non moins nouveau au point de vue mathématique, celui de la marche des ondes lumineuses dans les corps pondérables animés d'un mouvement rapide de transport. Pour expliquer ce qu'ont appris l'expérience d'Arago et surtout celles de M. Fizeau ([1]), il n'est point nécessaire d'admettre, comme faisait Fresnel en vue du résultat, que dans les solides et les liquides l'éther se trouve en plus grande quantité sous un même volume que dans l'air ou le vide, et qu'en se transportant dans l'espace ces corps pondérables entraînent justement l'excédant avec eux. La théorie nouvelle n'en a pas besoin : elle introduit, dans l'équation du mouvement vibratoire ou périodique de l'éther, certains termes où les dérivées des déplacements de ses molécules sont affectées de coefficients proportionnels aux carrés et aux produits des trois composantes de la vitesse du transport des molécules pondérables du corps transparent. On en conclut que les ondes planes se propageront, dans ce corps pondérable, comme s'il était en repos et si on lui attribuait une densité égale à sa densité effective, multipliée par le carré de l'excès de l'unité sur le rapport de sa vitesse de transport, dans un sens normal aux ondes, à la vitesse effective de propagation de la lumière. Par suite, si l'on suppose ce rapport très-petit, on a, pour la vitesse de propagation, la formule que Fresnel avait déduite de quelques hypothèses, et que l'expérience a confirmée.

31. Certains phénomènes, qui peuvent être expliqués

---

([1]) Sur les hypothèses relatives à l'éther lumineux, et sur une expérience qui paraît démontrer que le mouvement des corps change la vitesse avec laquelle la lumière se propage dans leur intérieur (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 29 septembre 1851, t. XXXIII, p. 349).

[redacted]



dans d'autres théories, le sont non moins bien dans la théorie nouvelle, qui déduit tout d'un principe unique.

On peut le voir, par exemple, au dernier Mémoire de M. Boussinesq : *Etude sur les vibrations rectilignes et sur la diffraction*, considérées, soit dans les milieux isotropes, soit dans l'éther que renferment les cristaux.

Ce Mémoire confirme par une analyse rigoureuse, dans tout ce qu'ils ont d'important, les raisonnements synthétiques et quelquefois contestables, au moyen desquels Fresnel a expliqué la diffraction et la *délimitation* latérale des rayons lumineux, c'est-à-dire leur propagation dans une direction sensiblement unique. Ainsi tombe définitivement l'objection qui a accueilli à sa naissance la théorie de la propagation par ondes : car les vibrations longitudinales, qui donnent le son, ne sont pas susceptibles théoriquement d'une délimitation semblable, et leur diffusion, malgré les obstacles interposés sur leur passage, ne prouve rien quant aux ondes à vibrations transversales fournissant la lumière.

La seule modification à introduire dans les formules de Fresnel, c'est de retrancher 90 degrés, ou un quart de période, aux phases des mouvements, ce qu'on avait reconnu plus conforme à l'expérience, sans l'expliquer.

32. M. Boussinesq n'a pas besoin d'envisager analytiquement, comme ont fait la plupart des autres auteurs, les vibrations de l'éther comme produites par des actions entre molécules, fonctions de leurs distances mutuelles, ni de prendre un parti dans la question controversée du nombre des coefficients constants des équations du mouvement intérieur d'un corps élastique. Il prend simplement pour base de ses calculs les équations différentielles connues de Lamé, à deux coefficients $\lambda$ et $\mu$, sans considérer ce qu'ils peuvent représenter d'après les forces individuelles en jeu.

Il s'abstient aussi de se prononcer dans la grande et difficile question des ondes à vibrations longitudinales, plus ou moins connexe à celle que nous venons de soulever.

[redacted]



Mais, s'il faut absolument, pour expliquer les quantités de lumière transformées par réflexion et réfraction, etc., avoir un éther inhabile à donner naissance à ces sortes de vibrations et d'ondes, ou qui les éteigne aussitôt produites, je crois que cela sera plus aisément admissible dans une théorie qui, comme la sienne, suppose l'éther partout identique à lui-même pour la force élastique et aussi pour la densité (*voir* ce qui a été dit nos 14, 15, 19).

33. Les deux hypothèses principales de cette théorie nouvelle me semblent bien près de s'élever à la hauteur de choses démontrées. Ce sont :

1° Cette élasticité constante (entraînant, suivant nous, la densité constante aussi), en tant que nécessaire pour déduire, de l'égalité obligée des pressions exercées de part et d'autre de la séparation de deux milieux, la *continuité de mouvements* que les faits de réflexion et de réfraction révèlent.

2° La participation de la matière pondérable aux vibrations de l'éther, d'une manière sensible, quant aux quantités de mouvement ou d'inertie, et d'une manière concordante, quant aux périodes. En effet, il est bien difficile de concevoir, d'une part, que l'éther puisse être agité au sein d'un corps dont la densité est probablement bien supérieure à la sienne, sans lui communiquer une fraction sensible de sa quantité de mouvement, et, d'autre part, que les ondes ne soient pas bientôt éteintes par cette participation de la matière pondérable au mouvement, s'il n'y a pas concordance entre les oscillations imprimées à chaque molécule de cette matière et celles de l'éther qui l'environne.

34. Mais M. Boussinesq ne se hâte point de faire de pareilles affirmations. Pénétré plus que personne de ce qu'il doit à ses prédécesseurs, bien qu'il ne leur emprunte à peu près rien dans le détail et qu'il bâtisse sur d'autres bases, il ne se permet pas d'ériger ses hypothèses en faits prouvés.

Je pense, au résumé, que sa théorie, qui offre à la fois plus de simplicité, d'unité, de probabilité, et je crois aussi,

de rigueur que les autres (quel que soit le remarquable talent avec lequel ont été présentés ces autres essais, qui ont toujours avancé les questions), mérite d'être enseignée de préférence. J'ose donc proposer à de plus autorisés que moi, aux physiciens, de fixer sur elle sérieusement leur attention. Je serai heureux si mon exposition comparative, que j'ai tâché de rendre claire, peut les aider à la juger et à en apprécier l'esprit; plus heureux encore si leur examen, plus compétent que le mien, peut les conduire, dans l'intérêt d'un enseignement et d'une diffusion scientifique auxquels ils vouent leur savant labeur, à faire passer cette théorie dans leurs leçons et dans leurs livres, et à la présenter, vu qu'elle n'exige pas de longs calculs, d'une manière de plus en plus simple et élémentaire [1], qui amène presque dans le domaine commun la connaissance et la coordination rationnelle de ces admirables lois, à la découverte desquelles les chercheurs français ont pris une si active et si glorieuse part.

---

[1] J'ai eu l'occasion, dans un Mémoire sur le choc longitudinal des barres, de donner, de la formule $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$ (E élasticité, $\rho$ densité) de la vitesse du son ou de propagation des vibrations longitudinales dans les tiges métalliques ou les colonnes d'air, une démonstration élémentaire très-simple, mais qui avait été donnée quarante ans auparavant par M. Babinet à ses élèves. En la reproduisant dans une Note intitulée : *Démonstration élémentaire de la formule de propagation d'une intumescence liquide* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 18 juillet 1870, t. LXXI, p. 186), j'ai fait voir qu'on pouvait démontrer absolument de la même manière la formule $\sqrt{\frac{G}{\rho}}$ de la vitesse de propagation de vibrations transversales dans un milieu isotrope, et, aussi, dans une direction *principale* d'un milieu qu'un mélange rend dynamiquement hétérotrope. Sans doute on pourra, par des procédés analogues, réduire beaucoup la part des calculs transcendants dont l'emploi retarde si souvent la diffusion des vérités scientifiques.

[redacted]



# ASPECT DU LAIT VU AU MICROSCOPE, AVANT ET APRÈS LE BARATTAGE ET L'ÉCRÉMAGE ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

---

Vu au microscope, le lait change notablement d'aspect par suite du barattage ; naturellement les globules de beurre sont moins nombreux, aussi reconnaît-on aisément un lait baratté. Un lait complétement écrémé se distingue d'un lait qui ne l'a pas été, par une nuance bleuâtre ; mais la distinction n'est plus possible à la vue simple si l'écrémage n'a été que partiel, comme cela arrive pour un lait mi-crème, tandis qu'au microscope, avec un peu d'habitude, on voit nettement si le lait a perdu une partie de sa crème.

Dans le cours d'expériences sur le barattage ([1]), j'ai eu l'occasion d'observer fréquemment, sur le porte-objet, le lait normal, le lait baratté, le lait écrémé et le lait de beurre provenant du barattage de la crème. Je donne ici les dessins représentant les globules butyreux du lait examiné dans ces diverses conditions.

J'ai constaté, par mes recherches, ce fait : qu'en battant le lait à la température la plus convenable, dans les barattes les mieux établies, on ne retire pas à beaucoup près la totalité du beurre. Il reste dans le lait baratté des globules butyreux que le barattage le plus prolongé ne parvient pas à réunir, comme on peut s'en assurer par le microscope.

Si la motte de beurre sortie de la baratte ne renferme pas toute la matière grasse qu'avait dû donner le lait, on

---

([1]) *Agronomie*, t. IV, p. 159, 2e édition.

[redacted]



doit nécessairement retrouver ce qui manque dans le petit-lait. C'est ce qui a lieu.

J'ai déterminé la quantité de beurre restée dans le petit-lait et dans le lait de beurre par deux moyens : en la déduisant de la perte éprouvée dans le barattage, la teneur en beurre du lait étant connue, et en dosant directement la matière grasse.

| | Beurre. |
|---|---|
| De 1000 parties de lait renfermant................. | 40,4 |
| On a retiré, en moyenne, par la baratte............ | 29,5 |
| Différence représentant le beurre retenu par 970,5 de petit-lait............ | 10,8 |
| 1000 parties de petit-lait en contiendraient donc...... | 11,1 |
| Pour sept dosages divers, on a trouvé............. | 9,3 |

Le petit-lait retenait donc le quart du beurre contenu dans le lait; c'est ce qui explique la présence des globules butyreux que l'on aperçoit dans une goutte de lait baratté mise sur le porte-objet.

La *fig.* 1, *Pl. I*, est l'image du lait avant le barattage.

La *fig.* 2. *Pl. I*, celle du petit-lait.

Dans la *fig.* 1, les globules se touchent, les espaces libres sont peu étendus.

Dans la *fig.* 2, les globules sont bien moins nombreux, disposés en groupes isolés, un peu plus lumineux, probablement parce que des globules se sont soudés par l'effet de l'agitation; mais, dans l'état où ils sont, ils résistent à l'agglomération, ils sont en quelque sorte insaisissables. Par un repos prolongé dans des circonstances où le petit-lait ne s'acidifie pas, une partie de ces globules butyreux disséminés monte à la surface du liquide; toutefois, la couche de crème ainsi rassemblée est si peu épaisse qu'il devient difficile de l'enlever. Au reste, l'enlèvement de cette crème, dans les cas rares où elle se rassemble avant la coagulation spontanée, est d'une minime importance.

[redacted]



Le beurre échappé au barattage ajoute d'ailleurs à la qualité du petit-lait, soit qu'il aille à la porcherie ou à la fromagerie. C'est à ces globules butyreux que les fromages *maigres* doivent de renfermer une certaine proportion de matière grasse, bien qu'ils soient préparés avec du lait ayant passé par la baratte ou avec du lait écrémé.

*Lait écrémé.* — Le lait laissé en repos pendant vingt-quatre heures, à une température de 12 ou 15 degrés, est partagé en deux couches; la plus légère et la plus consistante est à la partie supérieure : c'est la crème; la plus lourde, la plus fluide, parce qu'elle est la plus aqueuse, est au-dessous : c'est le lait écrémé; on pourrait dire le lait plus ou moins écrémé, car l'ascension de la matière butyreuse a lieu avec lenteur, et, si l'on enlève la crème avant qu'elle soit rassemblée en totalité, c'est pour prévenir la coagulation du caséum qui ne tarde pas à se manifester lorsque, par l'action de l'air, il se développe de l'acide lactique. Cette coagulation du caséum exerce une influence d'autant plus fâcheuse sur le résultat de l'écrémage que le coagulum entraîne, en se précipitant, une notable quantité de globules de beurre. Cela est si vrai que, si l'on ajoute un acide, du vinaigre, à du lait frais, la coagulation est immédiate; le coagulum se rassemble au fond du vase, recouvert par le sérum à peu près limpide. Par le repos, il ne monte plus de crème, par la raison que tous les globules butyreux ont été entraînés par la matière caséeuse combinée à l'acide acétique.

C'est une action semblable qui se manifeste à un degré plus ou moins prononcé, lorsque l'écrémage a lieu dans des circonstances favorables à une formation spontanée d'acide lactique. Alors le lait est divisé en trois zones : la zone supérieure est de la crème *montée* avant la coagulation du caséum qui, une fois coagulé, forme la zone inférieure. La zone intermédiaire est du sérum. Il est clair que la quantité de crème rassemblée dans ces conditions

dépendra de la lenteur ou de la rapidité du développement de l'acide lactique; qu'elle sera d'autant plus faible qu'il y aura eu plus de globules de beurre englobés dans le caillé.

L'on conçoit, d'après ce qui précède, combien doit varier la proportion de beurre dans un lait écrémé.

Du lait dans lequel il entrait pour 100 : 3,62 de beurre, en contenait encore 1,4 après un repos de vingt-quatre heures. L'ascension de la crème était donc loin d'être terminée.

Du lait, conservé par le procédé Appert, échappant par conséquent à l'acidification, et, par suite, à la coagulation, présentait, après un repos de trois années, un sérum à peu près limpide surmonté d'une couche épaisse de crème. C'était là un écrémage parfait, impossible à réaliser dans la pratique.

Le lait écrémé, même dans des conditions favorables, n'est jamais exempt de beurre; cependant il arrive qu'il ne contient plus, pour 100, que 0,3 à 0,4 de matière grasse. C'est le lait écrémé que représente la *fig.* 3.

*Lait de beurre.* — La crème, telle qu'on l'obtient du lait en repos dans des conditions qui le préservent de la coagulation, est loin d'avoir une composition constante; sa teneur en beurre varie suivant qu'elle a été plus ou moins séparée du lait dont elle est imprégnée; celle que l'on enlève pour la battre dans la baratte n'est pas mise à égoutter comme celle que l'on destine aux usages culinaires. Dans une crème levée en septembre, il entrait 18,5 pour 100 de beurre; une crème bien égouttée en contient 37 à 40 pour 100.

Après la séparation du beurre de la crème par le barattage, il reste un liquide ayant l'apparence du lait normal, bien qu'il ne s'y trouve pas autant de matière grasse. Deux analyses ont donné, pour la proportion de beurre contenue dans 100 de crème barattée, 1,72 et 1,76 de beurre.

[redacted]



Au microscope (*fig.* 4), le lait de beurre a de nombreux et très-petits globules, mais l'image est confuse, parce que ce lait est assez opaque, à cause de petites particules disséminées dans le liquide et ressemblant à du caséum coagulé. Néanmoins, il serait impossible de confondre l'aspect du lait de beurre avec le lait; j'ajouterai même que, au microscope, on reconnaîtrait si du lait de beurre a été mélangé à du lait écrémé, fraude que l'on a pratiquée quelquefois, pour communiquer au lait écrémé et surtout au lait baratté, l'apparence du lait normal.

## RÉGULATEUR THERMOSTATIQUE A GAZ;

PAR M. LE Dr JEANNEL.

On connaît deux régulateurs thermostatiques à gaz, celui de Steling et celui de Bunsen. Ni l'un ni l'autre ne peuvent servir pour les températures élevées, car ils doivent plonger en entier dans le milieu dont ils règlent la température, et ils emploient le mercure comme régulateur du courant de gaz; or on sait que le mercure se vaporise très-sensiblement à + 60 degrés; ils sont d'ailleurs très-fragiles et d'une construction délicate.

L'appareil que je propose (*Pl. I*) me semble offrir l'avantage de pouvoir régler les températures supérieures à celle de l'ébullition du mercure aussi bien que les temratures voisines de celle de l'atmosphère, car les parties fragiles et délicates qui agissent sur le courant de gaz peuvent être éloignées du milieu chauffé; il est en même temps d'une construction très-simple et très-peu coûteuse.

Il se compose d'un réservoir métallique A, d'une capa-

cité de 300 à 400 centimètres cubes, rempli d'air; ce réservoir est plongé dans le milieu M dont on veut régler la température au moyen du bec de gaz Q; il communique, par un tube métallique recourbé B et un caoutchouc C, avec la branche D d'un tube en U dressé verticalement sur un pied solide; ce tube en U contenant de la glycérine jusqu'au tiers de sa hauteur environ, soit jusqu'au point E, représente, avec le réservoir A auquel il est joint, une sorte de thermomètre à air, car la dilatation ou la contraction de l'air dans le réservoir A se traduit par l'élévation ou l'abaissement de la colonne liquide dans la branche F.

Cette branche F contient un flotteur en verre G qui a la forme d'un aéromètre, dont la partie supérieure H porte verticalement une aiguille d'acier sur un plateau en cire à cacheter.

Le gaz arrive par le tube J et pénètre dans la branche F par un bouchon L; le gaz sort par le tube P; l'orifice N de ce tube de sortie est prolongé par un tube étroit en caoutchouc très-fin OO′, qui admet l'aiguille I du flotteur, et qui butte contre le plateau d'où elle émarge lorsque le flotteur vient à monter. Enfin, le gaz arrivé par le tube J continue son chemin par le tube PPP jusqu'au bec Q, où il brûle pour élever la température du milieu M et du réservoir A.

Il résulte de ces dispositions que si le réservoir A s'échauffe, l'aiguille I s'élève plus ou moins dans le tube en caoutchouc O, jusqu'à ce que le plateau d'où elle émerge vienne, en s'appliquant sur l'orifice O′ du tube en caoutchouc dont la section est horizontale, intercepter plus ou moins l'arrivée du gaz, et par conséquent régler la température.

En R est un ajustage à robinet qui soutient une ampoule en caoutchouc S; cet ajustage sert à gouverner le courant de gaz, et par conséquent la température du milieu M; en effet, si la température indiquée par le

[redacted]



thermomètre T s'élève au-dessus du degré voulu, il suffit d'ouvrir le robinet de l'ajustage et de presser plus ou moins l'ampoule; on augmente ainsi la pression dans le réservoir A et dans la branche D du tube en U; par suite, le flotteur est soulevé dans la branche F; guidé dans son ascension par l'aiguille qui s'enfonce dans le tube en caoutchouc O, par l'orifice O', il vient appliquer le plateau d'où l'aiguille émerge sur l'orifice par lequel s'échappe le gaz, et par là il modère le courant; veut-on au contraire élever la température du milieu M, il suffit d'ouvrir le robinet de l'ajustage et de laisser pénétrer un peu d'air dans l'ampoule; on détend ainsi la pression du réservoir et de la branche D du tube en U; par suite, le flotteur s'abaisse dans la branche F, le plateau descend, et le courant de gaz augmente proportionnellement.

D'ailleurs, le tube P glisse à frottement dans l'ouverture du bouchon L, et, suivant qu'on l'abaisse ou qu'on l'élève, on rapproche ou on éloigne l'orifice O' du tube en caoutchouc O, du plateau porté par le flotteur. C'est un second moyen de régler l'appareil.

Il est important de faire observer que le réservoir A et le tube en U peuvent être très-éloignés l'un de l'autre, la longueur du tube qui les met en communication n'ayant aucune influence sur la dilatation ou la contraction de l'air dans le réservoir A. Le tube en U et les organes délicats qu'il contient peuvent être placés dans une boîte à l'abri de tous les chocs.

J'ai constaté que l'augmentation considérable de pression du gaz qui a lieu le soir au moment de l'allumage, et qui double le débit par un orifice donné, ne fait pas varier de plus de 2 degrés la température du milieu M une fois l'appareil réglé.

Il faut que la jonction du réservoir A avec le tube en U soit parfaitement hermétique; j'ai obtenu ce résultat économiquement en trempant le tube de caoutchouc très-

épais au moyen duquel cette jonction a lieu dans de la paraffine fondue au moment de l'adapter.

*Légende de la Planche I.*

A Réservoir métallique rempli d'air (capacité, 300 à 400 centimètres cubes).

B Tube faisant communiquer le réservoir A avec la branche D du tube en U.

C Caoutchouc joignant le tube B avec la branche D du tube en U.

U Tube en U en verre (hauteur, $0^{m},25$; diamètre, $0^{m},018$).

D Branche du tube en U communiquant par le tube B avec le réservoir A.

F Branche du tube en U contenant le flotteur G.

E Niveau du liquide dans le tube en U lorsque l'appareil n'est pas en activité.

J Tube par où arrive le gaz.

L Bouchon à deux orifices.

PPP Tube par où le gaz s'échappe pour aller brûler au bec Q.

N Orifice interne du tube P.

O Tube en caoutchouc prolongeant le tube P (diamètre, $0^{m},001$ à $0^{m},002$; longueur, $0^{m},02$ à $0^{m},03$).

O′ Orifice libre du tube O, qui butte contre le plateau du flotteur lorsque celui-ci s'élève.

G Flotteur en verre (hauteur, $0^{m},1$; diamètre, $0^{m},16$; poids, 10 grammes environ), surmonté par un plateau en cire à cacheter d'où émerge l'aiguille directrice I.

H Plateau du flotteur (diamètre, $0^{m},005$ environ).

I Aiguille directrice portée par le flotteur G, émergeant du centre du plateau H; elle s'engage dans le tube en caoutchouc OO′, afin d'assurer la rencontre de l'orifice O′ avec le plateau H lors de l'ascension du flotteur G (saillie de l'aiguille, environ $0^{m},02$).

Q Bec à gaz.

R Ajustage à robinet.

[redacted]



S Ampoule en caoutchouc permettant d'augmenter ou de diminuer la pression dans le réservoir A et dans la branche D du tube en U.

T Thermomètre.

M Milieu dont on veut régler la température.

## NOTE SUR LE RÉGULATEUR THERMOSTATIQUE A GAZ;

PAR M. MILNE-EDWARDS.

Depuis plusieurs années, M. Alphonse-Milne Edwards a établi dans le laboratoire zoologique du Muséum un appareil régulateur pour le chauffage des couveuses, qui me semble avoir beaucoup d'analogie avec le précédent et qui fonctionne avec un degré de précision remarquable, malgré les variations considérables qui surviennent journellement dans la pression sous laquelle s'opère l'arrivée du gaz d'éclairage employé pour ce chauffage. Sur le trajet du gaz, se trouve un petit réservoir dans lequel viennent se rencontrer :

1° La surface de la colonne mercurielle d'un thermomètre de forme particulière, placé dans le générateur contenant l'eau chaude destinée à circuler dans la couveuse;

2° Le bec effilé et fendu latéralement du tube d'arrivage du gaz, dont la combustion doit chauffer l'eau.

La grandeur de l'orifice livrant passage au gaz est déterminée par la hauteur de la colonne mercurielle du thermomètre, et c'est par conséquent la température du bain qui règle le débit du gaz servant à maintenir constante cette même température. Un orifice accessoire, pratiqué dans le bec effilé, reste toujours libre; si le mercure en s'élevant bouche l'extrémité du tube, cet orifice permet le passage continu du gaz en quantité nécessaire pour empêcher

la flamme de s'éteindre, mais en quantité insuffisante pour le maintien de la température voulue.

Ce petit appareil repose sur le même principe que le régulateur de Bunsen. Il est à la fois d'une grande simplicité et d'un usage très-commode. M. Alphonse-Milne Edwards s'en sert depuis longtemps, et, dans une opération qui dure depuis le mois de mars de l'année dernière, la température de la couveuse à laquelle il l'a adapté n'a pas varié d'un degré. La question me paraît donc résolue d'une manière satisfaisante, quel que puisse être d'ailleurs le mérite de l'instrument nouveau.

## SUR LES PHOSPHINES CORRESPONDANTES A L'ÉTHYLAMINE ET A LA DIÉTHYLAMINE;

PAR M. A.-W. HOFMANN (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Après un grand nombre d'essais, l'auteur a trouvé que les bases phosphorées qui correspondent à l'éthylamine et à la diéthylamine prennent naissance lorsqu'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'iodure de phosphonium (iodhydrate d'hydrogène phosphoré), en présence de l'oxyde de zinc. On fait digérer un mélange de 1 partie de blanc de zinc de 4 parties d'iodure de phosphonium, de 4 parties d'iodure d'éthyle, pendant six à huit heures, au bain d'air, à une température ne dépassant pas 150 degrés. Au bout de ce temps, les tubes se sont remplis d'une masse cristalline, à peine colorée. Lorsqu'on en fond l'extrémité au chalumeau, ils s'ouvrent avec une légère détonation.

Le produit principal de la réaction est l'iodhydrate

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 430, 1871; n° 8.

[redacted]



d'éthylphosphine, qui forme une combinaison double avec l'iodure de zinc produit :

$$2C^2H^5I + 2(H^3Ph, HI) + ZnO$$
$$= 2[(C^2H^5)H^2Ph, HI)] + ZnI^2 + H^2O.$$

Indépendamment de cette réaction, il s'en passe une autre secondaire et qui donne naissance à de la diéthylphosphine, qui se combine directement avec l'iodure de zinc :

$$2C^2H^5I + H^3Ph, HI + ZnO = (C^2H^5)^2HPh, ZnI^2 + H^2O.$$

En raison de la formation de la diéthylphosphine, une certaine quantité d'iodure de phosphonium demeure en excès et se décompose, en présence de l'eau, en hydrogène phosphoré et en acide iodhydrique. En même temps il se forme, surtout si la température est trop élevée, une certaine quantité de gaz permanents ou peu coercibles, l'hydrure d'éthyle ou le gaz des marais.

La séparation des éthylphosphines primaire et secondaire n'offre aucune difficulté, les sels de la monéthylphosphine étant décomposés par l'eau à la façon de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré. On fait donc arriver un filet d'eau bouillie et refroidie dans le produit brut de la réaction qu'on a placé dans un vase, dans lequel on dirige en même temps un courant d'hydrogène. La monéthylphosphine, mise en liberté, se dégage et peut être condensée dans un tube en spirale entouré de glace. Le liquide ainsi obtenu est desséché sur la potasse. C'est la *monéthylphosphine*, $C^2H^7Ph = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Ph$, liquide incolore, insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle, doué d'un pouvoir réfringent considérable, bouillant à 25 degrés. Son odeur est véritablement repoussante et rappelle l'odeur des formonitriles.

[redacted]



Sa vapeur fait naître dans la bouche, et jusque dans le pharynx, une sensation d'amertume. Mais ni l'odeur ni la saveur ne persistent, en raison de la volatilité du produit et de la facilité avec laquelle il s'oxyde. Ses vapeurs blanchissent le liége et durcissent le caoutchouc, qui devient transparent. Au contact du chlore, du brome, de l'acide nitrique fumant, la monéthylphosphine s'enflamme. Elle s'unit au soufre et au sulfure de carbone, mais les combinaisons sont liquides.

La monéthylphosphine s'unit aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. La solution du chlorhydrate donne, avec le chlorure de platine, un magnifique sel double qui cristallise en aiguilles cramoisies.

Le plus beau sel de l'éthylphosphine est l'iodhydrate. Il forme des tables incolores quadrilatères qui se subliment dans un courant d'hydrogène, à la température de l'eau bouillante, pour former une masse cristalline ressemblant au sel ammoniac. Sa composition est exprimée par la formule $(C^4H^5)H^2Ph, HI$. L'eau le dissout en le décomposant complétement. Il suffit de passer sur un cristal l'haleine humide pour lui faire éprouver un commencement de décomposition, et pour percevoir l'odeur épouvantable de la base mise en liberté. Lorsqu'on jette le sel sur l'eau, il disparaît avec dégagement de gaz. L'alcool dissout l'iodhydrate avec décomposition partielle; l'éther ne le dissout pas. Son seul dissolvant est l'acide iodhydrique concentré, d'où l'éther le précipite en belles tables.

*Diéthylphosphine*, $(C^4H^5)^2HPh$. — On l'obtient en faisant arriver de la potasse dans l'appareil, d'où la monéthylphosphine, mise en liberté par l'eau, s'est dégagée. Lorsqu'on chauffe, la diéthylphosphine passe à la distillation longtemps avant l'ébullition de l'eau. On la condense et on la dessèche par la potasse. C'est un liquide incolore, transparent, neutre, fortement réfringent, surnageant l'eau, dans laquelle il est insoluble. Son point d'ébullition est

[redacted]



situé à 85 degrés. Son odeur est pénétrante et persistante et n'a rien de commun avec celle de l'éthylphosphine. Elle a plutôt une analogie éloignée avec celle de la triéthylphosphine. La base attire l'oxygène avec une grande avidité et avec un tel dégagement de chaleur, qu'il en résulte quelquefois une inflammation. La diéthylphosphine s'unit directement au soufre et au sulfure de carbone, de manière à former des combinaisons liquides.

La diéthylphosphine se dissout aisément dans tous les acides. Les sels cristallisent difficilement, à l'exception de l'iodhydrate. La solution du chlorhydrate donne, avec le chlorure platinique, un sel double cristallisable en gros prismes orangés, mais très-altérable. Les sels de diéthylphosphine résistent à l'action de l'eau, nouvel exemple de l'influence qu'exerce le nombre croissant de groupes éthyliques sur la basicité d'un groupement alcalin.

## SUR LES MÉTHYLPHOSPHINES PRIMAIRE ET SECONDAIRE;

PAR M. A.-W. HOFMANN (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Les méthylphosphines primaire et secondaire ont été obtenus par un procédé analogue à celui qui a été décrit dans la Note précédente.

On a fait chauffer, à 150 degrés, dans des tubes scellés, un mélange de 2 molécules d'iodure de phosphonium, de 2 molécules d'iodure d'éthyle et de 1 molécule de blanc de zinc. Après le refroidissement, les tubes renferment une masse cristalline qu'on traite par l'eau, au milieu d'une

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 605, 1871; n° 11.

[redacted]



atmosphère de gaz hydrogène, ainsi que cela a été indiqué pour l'éthylphosphine (p. 392).

Les gaz qui se dégagent sont dirigés dans un serpentin de verre refroidi à — 25 degrés, à l'aide d'un mélange de glace et de chlorure de calcium cristallisé, et de là dans un ballon récipient refroidi par le même mélange. On a soin, d'ailleurs, d'augmenter la pression en adaptant au ballon récipient un tube de dégagement plongeant dans une éprouvette renfermant du mercure, et l'on dirige le gaz qui échappe à la condensation dans de l'acide iodhydrique très-concentré. La monométhylphosphine qui se dégage se condense sous forme d'un liquide que l'on conserve dans des tubes scellés, ou se combine avec l'acide iodhydrique à l'état d'iodhydrate.

On chauffe, pour achever d'expulser les dernières traces de monométhylphosphine. Après le refroidissement, le mélange se prend en une masse de magnifiques aiguilles, combinaison d'iodure de diméthylphosphonium et d'iodure de zinc.

Les cristaux s'altèrent par une nouvelle cristallisation.

Décomposés par la soude, ils donnent la diméthylphosphine, que l'on condense dans l'appareil déjà décrit, en refroidissant à zéro et en ayant soin d'exclure complétement l'air.

*Méthylphosphine*, $CH^4Ph = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Ph$. — La méthylphosphine est un gaz incolore transparent, doué d'une odeur épouvantable. Par le refroidissement ou par l'augmentation de la pression, il se condense en un liquide plus léger que l'eau. Ce dernier bout à — 14 degrés sous la pression de $0^m,7585$.

A zéro, il suffit d'une pression de $1\frac{1}{4}$ d'atmosphère pour commencer et de 2 et $\frac{1}{2}$ d'atmosphère pour achever la condensation de la méthylphosphine. A 10 degrés, la conden-

[redacted]



sation s'effectue entre 2 $\frac{1}{3}$ et 4 atmosphères, à 10 degrés entre 4 et 4 $\frac{1}{2}$ atmosphères. La densité de vapeur de la méthylphosphine a été trouvée de 24,35, la densité théorique étant 24.

La méthylphosphine est à peu près insoluble dans l'eau. Lorsque l'eau est aérée, une partie du gaz disparaît par oxydation. L'alcool le dissout assez bien, à la température ordinaire; à zéro, 1 volume d'alcool à 95° C. absorbe 20 volumes de méthylphosphine. L'éther en dissout fort peu à la température ordinaire, mais à la température de zéro, 1 volume d'éther en prend 70 volumes.

Mêlée à l'air, la méthylphosphine s'oxyde énergiquement, en répandant des vapeurs blanches. Elle s'y enflamme lorsqu'on chauffe modérément. Une allumette présentant un point rouge ou une baguette de verre chauffée au rouge obscur suffisent pour produire l'inflammation. La méthylphosphine s'enflamme de même au contact du chlore, du brome, de l'acide nitrique.

Elle forme avec les acides des sels définis, qui sont tous décomposables par l'eau. Ces sels, mais non la base elle-même, possèdent la propriété de blanchir les couleurs végétales, comme fait le chlore.

Le chlorhydrate de méthylphosphine $(CH^3)H^2Ph, HCl$ se condense sous forme de lamelles quadrilatères, lorsqu'on mélange les deux gaz. On peut l'obtenir dans certaines conditions, sous forme de magnifiques tables, dont le diamètre atteint quelquefois 1 centimètre.

Il est si volatil, qu'il est déjà entraîné avec les vapeurs d'éther. La solution du chlorhydrate dans l'acide chlorhydrique concentré donne, avec le chlorure de platine, un sel double bien cristallisé.

L'iodhydrate de méthylphosphine $(CH^3)H^2Ph, HI$, facile à préparer, se dépose sous forme de cristaux volumineux lorsqu'on dirige un courant de gaz méthylphosphine dans l'acide iodhydrique très-concentré. Lorsqu'on ajoute de

[redacted]



l'éther à une solution du gaz dans l'acide iodhydrique moins concentré, le tout se prend en une masse de cristaux lamelleux irisés, qui, après lavage à l'éther et compression, peuvent être sublimés dans un courant d'hydrogène.

Le sulfate de méthylphosphine n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

Le sulfite forme une masse blanche non cristalline. La méthylphosphine ne condense ni le gaz carbonique, ni l'hydrogène sulfuré.

*Diméthylphosphine*, $C^2H^7Ph = \left.\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\\ H\end{matrix}\right\} Ph$. — C'est un liquide incolore, transparent, qui reste incolore lorsqu'on le conserve. Il est plus léger que l'eau. Il bout à 25 degrés, point d'ébullition de son isomère, l'éthylphosphine.

La diméthylphosphine se distingue par la grande facilité avec laquelle elle s'oxyde. Elle s'enflamme instantanément à l'air et brûle avec une flamme blanche éclatante. Des traces d'air mélangées à l'atmosphère d'hydrogène où on la prépare se font reconnaître immédiatement à l'apparition de vapeurs blanches.

L'inflammabilité spontanée de la diméthylphosphine donne lieu souvent à des explosions.

Cette base s'unit aisément aux acides. Ses sels sont tous très-solubles. La solution du chlorhydrate donne, avec le chlorure de platine, un sel double qui cristallise aisément. La méthylphosphine et la diméthylphosphine s'unissent au soufre et au sulfure de carbone. Les combinaisons qui se forment n'ont pas encore été étudiées, mais diffèrent essentiellement des combinaisons que forme la triméthylphosphine avec les mêmes corps.

[redacted]



# FAITS POUR SERVIR A LA CONSTITUTION DES COMPOSÉS ALLYLIQUES;

PAR M. FR. GEROMONT [1].

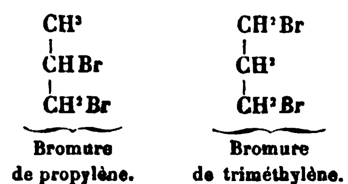
(Extrait par M. AD. WURTZ.)

---

Partant de l'idée que le radical allyle ne renferme aucun groupe méthylique, et que la constitution du bromure d'allyle est exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \Vert \\ CH \\ | \\ CH^2Br \end{array}$$

l'auteur a essayé de convertir ce bromure en un dibromure $C^3H^6Br^2$, en y ajoutant les éléments de l'acide bromhydrique. D'après les expériences de M. Reboul, on pouvait espérer, en effet, obtenir par la fixation de HBr sur $C^3H^5Br$, suivant les conditions de l'opération, les deux bromures




Cette prévision a été réalisée par l'expérience. Le bromure d'allyle se combine très-facilement avec l'acide bromhydrique. Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, dans des tubes fermés, la réaction est terminée en quelques minutes, et le produit est un mélange de deux bromures isomériques.

---

[1] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. III, p. 548, 1871; n° 10.

Ce mélange passe de 140 à 164 degrés. Par des distillations fractionnées, on sépare d'abord du bromure de propylène ordinaire, puis un bromure qui bout à une température plus élevée. La partie la moins volatile du mélange, qui en forme environ les $\frac{2}{3}$, renferme le bromure de triméthylène.

Ces deux bromures se distinguent particulièrement par l'action de la potasse alcoolique. Le bromure de propylène donne, avec un excès de potasse alcoolique, de l'allylène; le bromure de triméthylène donne de l'éther allyléthylique. Ce bromure est décomposé par l'acétate d'argent, en présence de l'acide acétique anhydre, avec formation d'un acétate triméthylénique liquide, incolore, doué d'une odeur faible, mais agréable, et qui bout d'une manière constante, entre 203 et 205 degrés (pression 717 millimètres). En saponifiant cet éther acétique par l'hydrate barytique, on obtient le glycol triméthylénique (propylglycol normal). C'est un liquide épais, doué d'une saveur sucrée, et qui bout entre 208 et 218 degrés, d'après une détermination préalable et approximative.

Les expériences qui ont été faites sur le bromure de triméthylène permettent d'attribuer à ce corps la constitution exprimée par la formule $CH^2Br-CH^2-CH^2Br$. Le glycol qui en dérive, $CH^2(OH)-CH^2-CH^2(OH)$, est l'alcool des acides paralactique et malonique. L'auteur se réserve de faire une étude complète de toutes ces réactions. Il a l'intention de faire réagir le sodium sur une solution éthérée de bromure de triméthylène, dans l'espoir d'isoler le propylène normal ou triméthylène $(CH^2)^3$.

[redacted]



# REVUE

DES

# TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,
Maître de conférences à l'École Normale.

## OPTIQUE.

## SUR LA DISPERSION ANOMALE.

### 1. Dispersion anomale de la vapeur d'iode; par M. Leroux [1].

La dispersion anomale a été observée pour la première fois par M. Leroux, sur la vapeur d'iode. Il a constaté que cette vapeur, contrairement à toutes les autres substances, réfracte le rouge plus que le violet.

### 2. Dispersion anomale de la fuchsine; par M. O. Christiansen [2].

L'observation de M. Leroux paraissait oubliée, lorsque M. Christiansen, de Copenhague, retrouva la dispersion anomale dans les dissolutions de fuchsine (rouge d'aniline). Nous avons déjà rapporté, dans la *Revue* précédente, l'annonce qu'il fit de sa découverte au mois de novembre 1870.

C'est en étudiant le phénomène de la réflexion totale au contact des liquides et du verre, que M. Christiansen a observé une distribution anomale des couleurs dans la lumière réfléchie par les dissolutions aqueuses ou alcooliques de fuchsine. Il a été ainsi conduit à mesurer les in-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 126; 1862.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 250-259.

dices de réfraction de ces dissolutions pour les diverses couleurs.

Ces dissolutions étant très-colorées, il fallait les observer dans un prisme très-aigu. Ce prisme était formé par deux lames de verre qu'un ressort maintenait en contact par un de leurs bords, tandis qu'une vis écartait les deux autres par degrés insensibles. Une goutte du liquide, placée dans ce prisme, se portait vers l'arête, à cause de la capillarité, et c'est à travers ce petit prisme liquide qu'on regardait une fente très-éclairée. On observait alors un spectre fort singulier.

Les rayons verts et une partie des rayons jaunes, étant absorbés par la fuchsine, manquent dans ce spectre, qui se trouve alors réduit à 2 parties, l'une rouge et l'autre violette, séparées par un espace sombre; de plus, ces 2 parties occupent des positions inverses de celles qu'on obtient ordinairement; c'est-à-dire que le violet est moins dévié que le rouge. La succession des couleurs est alors la suivante en partant du rayon direct: violet suivi d'un espace sombre, puis rouge, orangé, jaune.

Cette distribution des couleurs dans le spectre était facile à constater. M. Christiansen a été plus loin, il a voulu mesurer les indices. Il a employé pour cela un goniomètre de Babinet, dont le collimateur portait une fente, sur laquelle on faisait tomber les diverses parties du spectre solaire. Les angles du prisme ont varié depuis 1° 13′ jusqu'à 4° 22′; on y a introduit quatre dissolutions alcooliques contenant depuis 2,5 jusqu'à 18,8 pour 100 de fuchsine, les plus concentrées étant naturellement observées à travers les prismes les plus aigus. On déterminait l'angle du prisme A et la déviation minimum D pour chaque couleur: les angles étant petits, l'indice $\mu$ est donné par l'équation

$$\mu = \frac{A + D}{A}.$$

[redacted]



En rapportant toutes les mesures au violet, c'est-à-dire à la raie H, pour laquelle on a :

$$\mu_H = \frac{A + D_H}{A},$$

on peut calculer les variations de l'indice :

$$\mu - \mu_H = \frac{D - D_H}{A}.$$

Cette différence est nulle pour les raies F et H ; elle est négative pour la raie G, et positive pour toutes les autres. Si ensuite on détermine exactement pour chaque dissolution l'indice du violet $\mu_H$, on en peut conclure les indices $\mu$, et l'on forme ainsi le tableau suivant :

| RAIES. | INDICES DES DISSOLUTIONS ALCOOLIQUES DE FUCHSINE | | | | ALCOOL. |
|---|---|---|---|---|---|
| | à 18,8 p. 100. | à 17 p. 100. | à 8 p. 100. | à 2,5 p. 100. | |
| B....... | 1,450 | 1,426 | // | 1,384 | 1,363 |
| C....... | 1,502 | 1,493 | 1,456 | // | // |
| D...... | 1,561 | 1,548 | 1,502 | 1,419 | 1,365 |
| E....... | — | — | — | — | 1,367 |
| F....... | 1,312 | 1,344 | 1,372 | 1,373 | 1,370 |
| G....... | 1,285 | 1,322 | 1,354 | 1,367 | 1,373 |
| H....... | 1,312 | 1,344 | 1,372 | 1,373 | 1,376 |

La plupart des corps dans lesquels on a observé la dispersion anomale ont des couleurs superficielles, et ces couleurs sont presque toujours complémentaires de la lumière transmise, c'est-à-dire que ces corps sont dichroïques. Si plusieurs substances colorées solides ne présentent pas de couleurs superficielles, cela tient sans doute aux circonstances dans lesquelles on les observe. En les réduisant en poudre, étendant cette poudre sur du papier noir

mat, et l'humectant avec de l'essence de térébenthine, un prisme de verre, placé sur cette poudre et mouillé par l'essence, y fait voir, dans la plupart des cas, une magnifique couleur métallique.

Il est intéressant d'observer les changements de couleur que les lames de fuchsine présentent dans les différentes huiles : elles varient du jaune au vert et au bleu.

Si l'on verse une dissolution de rouge ou de violet d'aniline sur la face d'un prisme, on obtient, par l'évaporation, une couche mince de substance colorante qui présente, dans la lumière polarisée, tous les phénomènes de la réflexion métallique.

M. Christiansen indique, en terminant, une nouvelle méthode pour déterminer les indices de réfraction des substances colorantes. Elle consiste à placer sur la plate-forme du goniomètre de Babinet deux prismes triangulaires réunis par leurs bases, entre lesquelles on place une couche de liquide. On fait tomber sur cette couche la lumière qui a traversé une fente, et qui est rendue parallèle par un collimateur, puis on reçoit la lumière transmise sur un prisme, et on l'observe avec une lunette. En tournant la plate-forme qui porte les deux prismes, on amène la couche liquide dans deux positions pour lesquelles certains rayons subissent la réflexion totale; on voit alors ces rayons disparaître dans le spectre, et l'on peut en déduire l'indice du liquide pour chaque raie de Fraunhofer.

On pourrait, de la même manière, utiliser la lumière réfléchie, mais il faudrait alors déplacer les deux parties du spectroscope, ce qui serait moins commode.

Quand la couche liquide est très-mince, elle produit dans le voisinage de la réflexion totale de très-belles franges d'interférences, qui se promènent dans le spectre en changeant de couleur.

[redacted]



**3. Sur la dispersion anomale des corps à couleurs superficielles (premier Mémoire); par M. A. Kundt (¹).**

Dans les corps transparents, la dispersion peut être étudiée de deux manières : soit directement par la méthode du prisme, soit indirectement par l'observation de la lumière réfléchie.

L'indice de réfraction détermine, en effet, dans la réflexion, deux éléments : l'intensité et l'angle de polarisation.

L'intensité du rayon réfléchi est liée à l'indice $m$ par les formules de Fresnel. Sous l'incidence normale, ces formules donnent

$$I = \left(\frac{m-1}{m+1}\right)^2.$$

Par exemple, le flint, n° 13 de Fraunhofer (dont les indices sont 1,6277; 1,6350; 1,6711 pour les trois raies B, D, H) réfléchit normalement

0,057 du rouge incident,
0,058 du jaune,
0,063 du violet.

On voit que les rayons se réfléchissent d'autant plus abondamment que leur réfrangibilité est plus grande. Le faisceau réfléchi doit donc être coloré, puisqu'il contient des proportions inégales de toutes les couleurs, et si on l'analysait avec un prisme, il devrait donner un spectre différent de celui que fournirait le faisceau incident. Mais, soit que cette différence ait été reconnue petite, soit qu'elle n'ait pas été recherchée, on a l'habitude de n'en pas tenir compte, et l'on considère le faisceau solaire réfléchi par un verre blanc comme étant de la lumière blanche.

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXLII, p. 163-171 (6 janvier 1871).

L'angle de polarisation dépend aussi de l'indice. Ces deux variables sont liées entre elles par la loi de Brewster :

$$\tang p = m,$$

$p$ étant l'angle compté à partir de la normale sous lequel un verre d'indice $m$ polarise complétement le rayon réfléchi. L'angle de polarisation va donc en augmentant avec l'indice ; pour le flint n° 13, il est de :

| | | |
|---|---|---|
| 58°26′ | pour le rayon | rouge, |
| 58 34 | » | jaune, |
| 59 06 | » | violet. |

Il y a donc ici une dispersion notable des rayons polarisés, mais elle est cependant sept fois plus petite que la dispersion minimum des rayons réfractés par un prisme équilatéral de ce flint, et je ne sache pas non plus qu'elle ait été observée.

Ainsi, quand il s'agit des corps transparents, la méthode directe du prisme l'emporte tellement en facilité et en sensibilité sur les méthodes indirectes, basées sur l'observation du rayon réfléchi, que la première a été seule employée pour étudier la dispersion de la lumière dans ces corps.

Mais il n'en est plus de même quand il s'agit des corps opaques, qui, par leur définition, se refusent à l'emploi de la méthode directe. Il faut cependant déterminer leur indice, car tous ces corps sont transparents sous une petite épaisseur, et les rayons lumineux les pénètrent plus ou moins profondément avant d'être réfléchis. On voit tout de suite que, pour cette détermination, nous n'avons pas d'autre ressource que ces méthodes indirectes que nous avons négligées quand il s'agissait des corps transparents.

Il y a lieu de distinguer deux classes de corps opaques.

[redacted]



Les uns ont une *réflexion vitreuse*, c'est-à-dire qu'ils réfléchissent la lumière comme le verre, qu'ils la polarisent rectilignement, et que, sous un certain angle, ils la polarisent totalement dans le plan d'incidence. Les autres ont une *réflexion métallique*, c'est-à-dire qu'ils réfléchissent la lumière comme les métaux, qu'ils la polarisent elliptiquement, qu'ils ne la polarisent jamais rectilignement d'une manière complète, mais que cependant il y a un maximum de polarisation dans le plan d'incidence sous un certain angle, qu'on pourrait appeler encore l'*angle de polarisation*.

Les corps à réflexion vitreuse suivent les lois de Fresnel; on peut leur appliquer la formule de Brewster, et, comme l'angle de polarisation est plus grand pour le violet que pour le rouge, on en conclut que la *dispersion* est *normale* dans ces corps, comme dans le verre.

Les corps à réflexion métallique ne suivent plus les lois de Fresnel; ils sont assujettis aux formules plus compliquées de Cauchy. On ne peut donc pas leur appliquer la loi de Brewster; cependant si l'on remarque que dans tous les métaux l'angle de polarisation maximum décroît du rouge au violet, contrairement à tout ce qui se passait dans les corps précédents, on doit présumer que la *dispersion* doit y être *anomale*, c'est-à-dire que le rouge doit être plus réfracté que le violet. Les formules qui donnent l'indice conduisent à la même conclusion; mais cette conclusion n'est pas susceptible d'être vérifiée par l'expérience.

On voit, d'après cela, quel intérêt s'attacherait à l'étude des corps qui seraient à la fois transparents comme le verre et doués de polarisation elliptique comme les métaux. A la réunion de l'Association britannique de 1846, M. Dale a cité une liste assez longue de corps qui jouissent de cette propriété : en laissant de côté les cristaux qui sont assujettis à des lois particulières, nous trouvons sur cette liste

[redacted]



l'indigo, et M. Powell a fait observer que bien d'autres substances étaient dans le même cas, par exemple le bleu de Berlin ([1]). Depuis lors, M. van der Villigen a déterminé les constantes de la réflexion pour l'indigo poli, et il a montré que l'angle de polarisation maximum décroît de la raie B à la raie E, pour croître ensuite de E à G ([2]). M. Stokes a aussi observé la réflexion métallique dans plusieurs autres substances non métalliques ([3]).

On doit s'attendre à retrouver les mêmes propriétés dans tous les corps à couleur superficielle. Ces corps sont en général des matières colorantes. La lumière qu'ils transmettent est à peu près complémentaire de celle qu'ils réfléchissent; ils sont donc dichroïques ([4]).

Leur pouvoir absorbant diffère essentiellement de celui des substances simplement colorées, telles que les verres de diverses couleurs; car ceux-ci réfléchissent la lumière blanche, tout en transmettant de la lumière colorée ([5]).

Ainsi, en résumé, il y a lieu d'espérer qu'on retrouvera la réflexion métallique dans tous les corps à couleur superficielle, comme dans l'indigo, et, quand ces corps sont transparents comme les matières colorantes, on pourra s'assurer si la dispersion des couleurs y est réellement anomale, comme l'indiquent les phénomènes de polarisation.

---

([1]) *Forschritte der Physik*, t. II, p. 619.

([2]) *Ann. de Pogg.*, t. CVII, p. 464.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 504; 1853.

([4]) *Voir* le mémoire d'Haidinger dans nos *Annales*, 3e sér., t. XLII, p. 249.

([5]) Brewster cite parmi les corps à couleurs superficielles: les verres roses et orangés, qui réfléchissent, les premiers une teinte bleue, et les seconds une teinte verte; parmi les liquides les plus remarquables sont l'extrait alcoolique des feuilles de laurier qui est vert par transparence et rouge par réflexion, et la dissolution alcoolique de la résine de l'orcine qui est rouge brun par transmission et vert par réflexion. Dans le *Philosophical Magazine* de 1848, il donne une liste étendue de liquides analogues (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 377). Consulter aussi le Mémoire de Stockes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 491).

[redacted]



C'est en partant de ces idées que M. Kundt se mit à rechercher la dispersion anomale dans ces substances. La méthode des interférences qu'il employa d'abord ne lui donnait aucun résultat, lorsque la découverte de M. Christiansen vint lui rappeler que la méthode la plus convenable pour observer ces phénomènes était encore la plus simple, la méthode du prisme. Il se procurait des prismes liquides de la manière suivante.

Sur une lame de verre, il plaçait une goutte d'une dissolution très-concentrée d'une matière colorante, et il appuyait contre cette lame le biseau d'une seconde lame faisant avec la première un angle de 25 degrés. La goutte placée dans cet angle dièdre n'était transparente que près du sommet, et souvent sur une largeur qui ne dépassait pas celle d'un cheveu. C'était à travers ce petit espace qu'il fallait regarder la lumière émanée d'une fente vivement éclairée. L'observation est plus sûre encore si l'on met le prisme à liquide sur la plate-forme du spectroscope. On voit alors de suite si la dispersion est anomale, c'est-à-dire si le rouge est plus réfracté que le violet. C'est ce que M. Kundt a constaté avec les substances suivantes :

La fuchsine, déjà étudiée par M. Christiansen;
Le bleu d'aniline, dans toutes ses variétés;
Le violet d'aniline, »
Le vert d'aniline (vert d'iode ou vert d'Hoffmann);
L'indigo (en dissolution dans l'acide sulfurique fumant);
L'indigo-carmin;
La carthamine;
La murexide (en dissolution dans la potasse);
La cyanine;
Le permanganate de potasse;
Le carmin.

*Tous ces corps réfractent le rouge plus que le bleu, et lorsque la lumière qu'ils réfléchissent est verte, si la lu-*

[redacted]



*mière verte n'est pas éteinte dans leur spectre, elle y est la moins réfractée.*

Ainsi, la cyanine, le bleu et le violet d'aniline, et l'indigo-carmin donnent des spectres dans lesquels la déviation des couleurs est la suivante : vert, bleu, rouge, le vert étant le moins dévié.

La cyanine est la substance qui convient le mieux pour ce genre de recherches, et M. Kundt la recommande aux débutants. Elle est assez transparente pour donner un spectre presque complet, dans lequel les couleurs varient de la manière suivante : vert, bleu, indigo, une bande noire, rouge et trace orangé.

Les dispersions observées dépendent évidemment du degré de concentration; elles ne sont que la résultante de celles que produiraient séparément le dissolvant et la matière colorante. A l'état solide, la matière colorante donnerait peut-être un renversement total du spectre, et peut-être aussi qu'on trouverait pour le vert un indice plus petit que l'unité. Quoi qu'il en soit, ces matières sont éminemment propres à vérifier la relation que la théorie indique entre la réfraction et la polarisation elliptique.

**4. Addition au Mémoire précédent; par M. Kundt** ([1]).

Nous avons dit que la plupart des substances à dispersion anomale sont dichroïques, et il est probable qu'elles le sont toutes. On s'en assure en faisant cristalliser par évaporation spontanée une couche mince du liquide sur une lame de verre et observant les cristaux au microscope. On y reconnaît alors le véritable dichroïsme des corps cristallisés, c'est-à-dire le changement de couleur des cristaux suivant la direction sous laquelle on les regarde. L'expérience

---

([1]) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 149-152.

[redacted]



est très-nette avec la fuchsine, le bleu, le violet et le vert d'aniline, la murexide, la cyanine, le permanganate de potasse. Si le carmin et l'indigo-carmin n'ont pas manifesté de dichroïsme, c'est qu'ils n'ont pu être obtenus en petits cristaux.

M. Kundt termine sa Note par une observation importante : il remarque que les anneaux de Newton fournis par une goutte d'aniline placée entre une lame de verre et une lentille offrent la même distribution de couleurs que dans une lame d'air. Il en résulte que le rouge a, dans le bleu d'aniline, une longueur d'onde plus grande que le violet, exactement comme dans l'air, dans le verre et dans tous les corps à dispersion normale. S'il a cependant un indice plus grand, cela tient à ce que la longueur d'onde du rouge est plus diminuée que celle du violet.

5. **Objections contre les Mémoires précédents; par M. V. de Lang** ([1]).

M. de Lang ne croit pas à la dispersion anomale.

Une dissolution alcoolique de fuchsine renfermée dans un prisme de 60 degrés lui donna, à la lumière solaire, un spectre qui, par l'absorption des couleurs intermédiaires, était réduit à deux bandes, l'une rouge et l'autre bleue; mais les deux couleurs occupaient la position qu'elles ont dans le spectre ordinaire. Il en fut de même avec une dissolution de cyanine : dans celle-ci les indices furent mesurés, et l'on trouva 1,3641 pour le rouge et 1,3717 pour le violet, ce qui est à peu près les indices de l'alcool.

Ce résultat ne prouve rien, car la possibilité d'observer la fuchsine à travers un prisme de 60 degrés nous apprend que la dissolution était peu concentrée.

---

([1]) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 269-272. — Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie de Vienne.*

En observant, comme MM. Christiansen et Kundt, à travers des prismes très-aigus, la dispersion est tantôt normale et tantôt anomale, suivant que le faisceau tombe sur le centre de la pupille ou bien latéralement. Si le prisme ne contenait que de l'alcool incolore, et s'il recevait la lumière bleue qui a traversé une mince couche de cyanine comprise entre deux lames de verre parallèles, on verrait encore la dispersion anomale si la position de l'œil était excentrique.

Suivant M. de Lang, l'effet observé ne tient qu'au défaut d'achromatisme de l'œil. Si, pendant qu'on regarde une fente éclairée, on avance devant la pupille une carte dont le bord est parallèle à la fente, on voit bientôt celle-ci remplacée par un spectre entier, dans lequel le rouge est du côté de la carte; et, si les couleurs intermédiaires ont été absorbées par une dissolution de cyanine, le spectre se réduit à deux bandes, l'une rouge et l'autre bleue, dont la déviation paraîtra anomale, puisqu'elle sera inverse de celle qu'on observerait avec un prisme extérieur. Or, dans les expériences sur les prismes, lorsqu'il faut regarder tout près de l'arête, cette arête fait l'office du bord de la carte, et, si elle est excentrique sur la pupille, la dispersion anomale de l'œil dissimulera la dispersion normale du prisme.

Le même effet se produit avec une lunette. On peut s'en assurer avec tous les spectroscopes à vision latérale. En regardant normalement avec la lunette sur la face du prisme, on voit la dispersion normale passer à l'état anomal dès que le faisceau transmis par le prisme, au lieu de tomber sur le centre de l'objectif, tombe sur les côtés.

[redacted]



6. **Sur la dispersion anomale; par M. Soret** (¹).

La dispersion observée dans les dissolutions de matières colorantes n'étant que la résultante de celle du dissolvant et de celle du corps dissous, on est obligé, pour mettre celle-ci en évidence, d'employer des dissolutions très-concentrées, et, par suite, peu transparentes, d'où la nécessité de les observer sous une très-faible épaisseur. M. Soret tourne la difficulté en annulant à peu près la dispersion du dissolvant; il suffit pour cela de placer le prisme liquide dans une cuve à faces parallèles remplie par le dissolvant. On peut alors employer un prisme de 60 degrés et des dissolutions assez transparentes.

Par exemple, une dissolution de fuchsine moyennement concentrée donne, dans un prisme creux de 60 degrés, un spectre réduit à une bande rouge. Si l'on plonge ce prisme dans une auge à faces parallèles remplie d'alcool, et si l'on met cette auge à la place du prisme d'un spectroscope, la déviation générale des rayons sera presque annulée, mais la dispersion anomale de la fuchsine se manifestera, le rouge étant plus dévié que le violet. La déviation de la bande rouge était primitivement de 11°30′; après immersion du prisme dans l'alcool, le violet était à peine dévié, le rouge de 15 minutes et l'orangé jaune de 23 minutes.

Ainsi, pour le violet, les dissolutions de fuchsine ont à peu près le même indice que l'alcool; mais pour le rouge l'indice de la fuchsine est plus fort.

Des expériences analogues, faites sur le violet d'aniline (Parme) et le permanganate de potasse, ont donné des résultats semblables; ces substances ne montrent la dispersion anomale dans l'air que lorsque leurs dissolutions sont extrêmement concentrées.

L'expérience de M. Soret est ingénieuse, mais la con-

(¹) *Archives de Genève*, t. XL, p. 280-283.

[redacted]



clusion qu'il en tire me paraît contestable. Il me semble, en effet, que le prisme liquide peut être considéré comme formé de deux prismes, l'un de petit angle contenant la fuchsine, et l'autre plus grand contenant l'alcool, et que lorsqu'on le place dans une cuve à alcool, on doit avoir le même résultat qu'en accolant deux prismes en sens contraire d'angles égaux et très-petits, contenant l'un la fuchsine et l'autre l'alcool. La dispersion produite par un pareil système doit être la différence des dispersions propres aux deux liquides, et elle peut être anomale, quoique chacun des liquides ait une dispersion normale. On peut produire cette dispersion anomale avec deux prismes de verre, ou avec un prisme de verre et un prisme d'eau, quoique les deux substances n'offrent rien de particulier dans leur dispersion. La dispersion sera toujours dans le sens du corps le plus dispersif, et l'expérience de M. Soret prouve seulement que les matières colorantes sont moins dispersives que l'alcool. C'est donc par l'observation directe seulement qu'on pourra s'assurer si leur dispersion est réellement anomale.

#### 7. **Sur la dispersion anomale** (deuxième Mémoire); **par M. A. Kundt** (¹).

L'auteur commence par réfuter les objections de M. de Lang que nous avons rapportées précédemment. Il fait observer que ses prismes ont 25 degrés, qu'ils sont formés par des plaques de verre soudées ensemble et présentant une arête assez vive, qu'on les observait en les mettant à la place du prisme du spectroscope, et que, lorsque les dissolutions étaient peu concentrées, la lumière les traversait à une distance notable de l'arête.

Il remarque ensuite que la dispersion est anomale,

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 259-269. — *Archives de Genève*, t. XLI, p. 317-331.

[redacted]



non-seulement quand le rouge est plus réfracté que le violet, mais encore toutes les fois qu'un rayon de plus grande longueur d'onde est plus dévié que celui dont la longueur d'onde est plus petite.

La distribution des couleurs dans les spectres anomaux est souvent étrange : ils se prolongent aux deux bouts en une bande lumineuse d'une grande étendue; certaines couleurs sont extraordinairement allongées; quelquefois deux couleurs se superposent, et alors on ne peut plus voir les raies de Fraunhofer, mais on les fait apparaître en observant le spectre à travers des milieux absorbants, comme les verres colorés.

M. Kundt signale dans les corps à dispersion anomale les deux propriétés générales suivantes :

1° On sait que ces corps ont une couleur superficielle, même en dissolutions, pourvu qu'elles soient concentrées. Certains rayons sont donc réfléchis en plus grande proportion que les autres; ils manquent donc en partie dans le faisceau transmis, dont le spectre présentera des bandes obscures correspondant à ces rayons. Or ces bandes s'assombrissent rapidement à mesure que l'épaisseur de la dissolution augmente : ces rayons sont donc plus absorbés que les autres. Ainsi *les corps présentent un coefficient d'absorption beaucoup plus notable pour les rayons qu'ils réfléchissent en de fortes proportions*.

2° L'intensité de la lumière réfléchie dépend de l'indice de réfraction, et nous avons déjà rappelé que, sous l'incidence normale, elle était donnée par l'équation

$$I = \left(\frac{m-1}{m+1}\right)^2.$$

Le maximum de I correspond au maximum de $m$, si l'on a $m > 1$, et au minimum de $m$, si l'on a $m < 1$. L'indice de réfraction des rayons fortement réfléchis à la surface doit donc être ou très-grand ou très-petit.

Seulement cette conclusion est difficile à vérifier, puisque les rayons fortement réfléchis, étant aussi fortement absorbés, manquent dans le spectre du faisceau transmis. Il a donc fallu tourner la difficulté en employant un procédé semblable à celui que M. Stokes avait appliqué à l'étude de la fluorescence ([1]), et qui n'est autre que la méthode des prismes croisés de Newton.

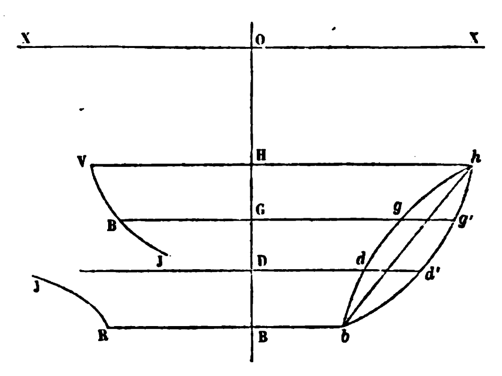
Après avoir amené la fente du spectroscope à être horizontale, on place sur la plate-forme de cet appareil un prisme horizontal ou un réseau dont les traits sont horizontaux. Les prismes donnent plus d'intensité; ceux que l'auteur a employés avaient des angles compris entre 15 et 35 degrés. Le mieux est un prisme d'Amici ou prisme à vision directe, dont l'arête est horizontale. Tous ces appareils donneraient des spectres verticaux : si on les regarde à travers un prisme liquide vertical, placé devant l'objectif de la lunette du spectroscope, on obtient un spectre oblique, dont la position et la courbure font connaître toutes les particularités de la réfraction dans le liquide. La distance de chaque couleur du spectre oblique à la couleur correspondante du prisme vertical mesure la déviation produite par le prisme liquide sur les rayons de cette couleur, et par conséquent l'indice de la substance pour ces rayons.

On constate ainsi que, *lorsqu'il y a dans le spectre une bande d'absorption, l'indice de la substance augmente rapidement lorsqu'on approche de la bande d'absorption en venant des rayons rouges, tandis qu'il diminue rapidement quand on s'en approche en venant des rayons violets.*

L'auteur a représenté dans quelques figures ses observations sur les prismes croisés ([2]). Je reproduis ici la prin-

([1]) *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXXVIII, p. 503.
([2]) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIV, p. 132-135.

cipale. Elle suppose que la fente du spectroscope est réduite à un point et que, par conséquent, les spectres sont linéaires. Le mince pinceau de rayons solaires est d'abord reçu sur un réseau horizontal, qui produit un spectre vertical très-étroit, avec ses raies H, G, D, B, la déviation de chacune d'elles étant marquée par la distance à la source O. Si




l'on regarde ce réseau à travers un prisme de verre vertical, donnant une déviation à droite, le spectre sera transporté sur la ligne courbe *hgdb* ou bien *hg'd'b*, suivant la dispersion de la substance du prisme; le spectre ne pourrait être linéaire et dirigé suivant *hb* que si le prisme avait la même dispersion que le réseau. Dans tous les cas, les distances H*h*, G*g*, D*d*, B*b* mesurent les déviations que le prisme vertical donne aux couleurs correspondantes aux raies H, G, D, B.

Si le prisme vertical est un prisme creux, contenant de la cyanine en dissolution concentrée, et s'il est tourné de manière à produire une déviation à gauche, le spectre apparaît alors à peu près comme il est représenté dans la partie gauche de la figure. Il y a vers la raie D une bande d'absorption qui le coupe en deux parties, dont les courbures sont de signes contraires, la concavité de la partie bleue étant tournée en dedans et celle de la partie rouge en dehors. Il en résulte que vers la bande d'absorption la

déviation croît rapidement dans la partie rouge, et décroît rapidement dans la partie bleue, et il en est de même des indices, qui sont proportionnels aux déviations. Ces résultats sont conformes à la seconde loi ; mais on ne voit pas dans la figure que le rouge soit plus dévié que le violet, ou que la dispersion soit anomale dans le sens primitivement donné à ce mot.

Les anomalies de la dispersion ne se manifestent souvent que dans le voisinage des bandes d'absorption. Elles ont été constatées dans les substances suivantes :

Rose de Magdala ;
Coralline ;
Alizarine, dissoute dans la potasse ;
Orselline ;
Tournesol ;
Iode dans un mélange de chloroforme et de sulfure de carbone ;
Bois bleu (*Hæmatoxylon campechianum*), dissolution aqueuse et ammoniacale ;
Bois rouge, dissolution ammoniacale ;
Bois de Santal, dissolution alcoolique et ammoniacale ;
Racine d'alcanna, dissolution ammoniacale ;
Bois de Fernambouc, dissolution ammoniacale ;
Sang, dissolution aqueuse rouge ;
Hématine ;
Chlorophylle.

Dans les milieux qui offrent plusieurs bandes d'absorption, on observe à chaque bande une anomalie de dispersion ; mais l'observation devient difficile et incertaine quand ces bandes sont nombreuses, comme, par exemple, dans l'iode et le permanganate de potasse. On voit seulement que les spectres obliques sont dentelés.

Deux corps solides ont été essayés, le platinocyanure de magnésium et l'oxalate double de chrome et d'ammoniaque ;

[redacted]



mais ces corps n'étaient pas assez transparents et les observations furent moins nettes que les précédentes.

Quelques corps colorés, qui n'offrent pas de couleur superficielle, ont aussi été étudiés. Ceux d'entre eux qui absorbent la partie la plus réfrangible du spectre, comme les solutions de sous-chlorure de fer, d'acide chromique et la solution alcoolique d'iode, montrent une augmentation très-frappante de l'indice dans le passage du rouge au jaune.

8. **Sur la dispersion anomale** (troisième Mémoire); par **M. A. Kundt**(1).

M. Kundt s'est proposé d'étudier dans ce travail la dispersion d'un corps solide doué d'un pouvoir absorbant considérable et cependant sans couleur superficielle. Après plusieurs tentatives infructueuses, il a réussi à préparer, par une fusion prolongée dans des creusets hessois, du verre de borax bleu très-foncé et parfaitement homogène. Il l'a taillé en prisme, dont il a garanti les faces par des lames de verre, et observant près de l'arête, il a vu un spectre présentant une bande d'absorption toute noire du rouge au vert, et une autre plus faible entre le vert et le bleu. Dans le voisinage de ces deux bandes d'absorption, la dispersion anomale s'est montrée avec les caractères que nous avons indiqués.

M. Kundt a repris ensuite avec plus de soin l'étude du permanganate de potasse et a constaté qu'il présentait certainement dans le voisinage des bandes d'absorption, des variations rapides de l'indice, qui se traduisaient par des dentelures caractéristiques dans le spectre oblique des prismes croisés.

Le bleu de Prusse dissous dans l'acide oxalique n'a pas

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIV, p. 128-137. — *Archives de Genève*. t. XLII, p. 386-429.

donné de résultats saillants, ce qui tient sans doute à ce qu'il absorbe les deux extrémités du spectre.

### 9. Sur la dispersion anomale (quatrième Mémoire); par M. A. Kundt ([1]).

Ce quatrième Mémoire est consacré à la mesure des indices de quelques corps dont la dispersion anomale a été reconnue précédemment. Cette mesure présente de grandes difficultés résultant de ce que les raies de Fraunhofer ne sont pas toujours visibles dans les spectres anomaux; mais on peut tourner ces difficultés par la méthode des prismes croisés, et c'est ainsi qu'a opéré M. Kundt.

Les expériences ont été faites avec un spectroscope ou goniomètre de Brünner, dont le cercle était divisé en 5 minutes, et dont le vernier permettait d'apprécier 3 secondes. La fente du spectroscope était placée horizontalement, et devant cette fente un cheveu était tendu verticalement. Contre l'objectif de la lunette on avait fixé un prisme en flint de 25 degrés, dont l'arête réfringente était horizontale. Lorsqu'avec cette lunette on regardait la fente à travers le collimateur, on voyait donc un spectre vertical, et ce spectre montrait, outre les raies horizontales de Fraunhofer, une bande verticale formée par l'ombre du cheveu. On pouvait amener le fil vertical du réticule en contact avec cette bande, et comme la lunette se mouvait dans un plan vertical, on pouvait également faire coïncider le fil horizontal du réticule avec l'une quelconque des raies du spectre.

Si maintenant on interpose entre le collimateur et la lunette, sur la plate-forme du goniomètre, un prisme creux à liquide, qui sera naturellement vertical, le spectre devient oblique, mais ses raies restent horizontales, l'ombre du cheveu seule se courbe suivant une ligne dont la distance horizontale à sa position première représente la déviation

([1]) *Ann. de Pogg.*, t. CXLV, p. 67-80 et 164-166.

[redacted]



des diverses couleurs. Si donc, par un double mouvement de la lunette, on amène le fil horizontal du réticule sur une raie donnée, et le fil vertical sur le point où cette raie est coupée par l'ombre du cheveu, la marche horizontale de la lunette sur le cercle indiquera la déviation de la raie observée. On cherchera le minimum de cette déviation à droite et à gauche, et la course de la lunette pour aller d'une position à l'autre donnera le double de la déviation minimum produite par le prisme pour cette couleur. L'angle du prisme a été mesuré d'abord par les procédés connus. Ce prisme était d'à peu près 45 degrés et sortait des ateliers de Steinheil.

Avec cette disposition, les raies de Fraunhofer sont très-nettes dans les parties du spectre où il n'y a pas d'absorption, mais elles deviennent confuses et disparaissent dans le voisinage des bandes d'absorption. Cet inconvénient, qui paraît tenir à un effet de diffraction [1], ne peut être évité; mais il est sans influence sur les résultats que nous allons rapporter.

L'auteur a commencé par déterminer la dispersion de l'alcool qui lui servait de dissolvant, et dont la densité était de 0,822 à 15 degrés. Il a ensuite cherché celle des dissolutions de cyanine, de fuchsine et de permanganate de potasse. Je réunis tous ces nombres dans le tableau suivant:

---

[1] *Ann. de Pogg.* t. CXLV, p. 164-166.

[redacted]



| RAIES. | ALCOOL. | CYANINE 1,22 p. 100. | CYANINE concentrée. | FUCHSINE presque concentrée. | FUCHSINE plus concentrée. | PERMANGANATE DE POTASSE presque concentrée. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | " | 1,3666 | 1,3732 | 1,3818 | " | 1,3377 |
| *a*. | 1,3636 | 1,3678 | 1,3756 | 1,3845 | " | 1,3386 |
| B. | 1,3642 | 1,3691 | 1,3781 | 1,3873 | 1,3898 | 1,3397 |
| C. | 1,3649 | 1,3714 | 1,3831 | 1,3918 | 1,3939 | 1,3408 |
| D. | 1,3667 | — | — | 1,3982 | " | 1,3442 |
| E. | 1,3692 | 1,3666 | 1,3658 | —. | — | 1,3452(1) |
| *b*. | 1,3696 | 1,3675 | " | — | — | — |
| F. | 1,3712 | 1,3713 | 1,3705 | 1,3613 | " | 1,3420(2) |
| G. | 1,3750 | 1,3757 | 1,3779 | 1,3668 | " | 1,3477 |
| H. | " | 1,3793 | 1,3821 | 1,3759 | 1,3783 | 1,3521 |

(1) Vert.
(2) Bleu.

Ces nombres confirment pleinement la loi fondamentale de la dispersion anomale, c'est-à-dire la variation brusque de l'indice dans le voisinage des bandes d'absorption, qui correspondent à la raie D pour la cyanine, et aux raies E et *b* pour la fuchsine.

La fuchsine seule présente une dispersion renversée, c'est-à-dire que, dans son spectre le rouge est plus dévié que le violet. Ce résultat est d'accord avec les expériences de M. Christiansen, quoique les valeurs trouvées pour les indices de la fuchsine soient bien différentes de celles qu'il leur assignait.

10. **Théorie de la dispersion anomale; par M. Sellmeier** (1).

Les phénomènes de la dispersion anomale ne sont pas encore bien connus, et voici que déjà on cherche à en donner la théorie. M. Sellmeier croit posséder cette théorie depuis bien longtemps; suivant lui, l'inégalité de vitesse

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 272-282.

[redacted]



des divers rayons lumineux dans les divers milieux, c'est-à-dire la dispersion, tient à la résistance que les molécules pondérables opposent à la communication du mouvement vibratoire des molécules éthérées. Il y a donc un rapport intime entre l'absorption et la dispersion. Si les molécules des corps absorbent ou éteignent le mouvement vibratoire d'une certaine période, elles doivent augmenter l'indice de réfraction des vibrations plus lentes, et diminuer celui des vibrations plus rapides : cela se voit bien dans les dissolutions alcooliques de fuchsine. Cette substance absorbant la raie E, sa présence dans l'alcool doit augmenter les indices de ce liquide de B à E et les diminuer de F à H, et c'est en effet ce qui résulte du tableau de la page 421.

Suivant l'auteur, ces variations de l'indice sont déjà sensibles dans les milieux transparents ordinaires. On sait que, d'après la théorie de Cauchy, l'indice est une fonction de $\frac{1}{\lambda^2}$. Si donc, on prend $\frac{1}{\lambda^2}$ pour abscisse et l'indice $\mu$ pour ordonnée, on aura la courbe de la dispersion. Or, en traçant ces courbes pour les divers milieux, on y reconnaît de suite trois types. Les unes sont concaves vers l'axe des $x$, les autres sont convexes, d'autres enfin sont sinueuses. La courbe de l'eau est du premier type, celle du sulfure de carbone appartient au second, et celle du crownglass au troisième. D'après cela, l'eau doit absorber les rayons ultra-rouges, le sulfure de carbone les rayons ultra-violets, et le crown doit les absorber tous les deux et, en outre, les rayons verts qui correspondent au point d'inflexion de sa courbe de dispersion.

La concavité ou la convexité de la courbe se reconnaît naturellement au décroissement ou à l'accroissement de l'inclinaison de la tangente, qui est donnée pour les sept raies par le rapport $\frac{\Delta\mu}{\Delta\frac{1}{\lambda^2}}$.

[redacted]



**11. Théorie de la dispersion anomale; par M. O. Meyer (1).**

Dans ce Mémoire de Physique mathématique, l'auteur essaie d'introduire dans l'équation différentielle du mouvement des ondes l'une ou l'autre de ces deux hypothèses :

1° Ou bien les molécules d'éther frottent contre les molécules matérielles immobiles, d'où résulte une résistance proportionnelle à la vitesse absolue des molécules d'éther;

2° Ou bien les couches d'éther frottent les unes sur les autres, et il en résulte une résistance proportionnelle à leur vitesse relative.

Les deux hypothèses conduisent à la même équation, qui est précisément celle qui sert de base à la théorie de la réflexion métallique de Cauchy. Cette équation est d'accord avec certains faits : ainsi elle indique l'anomalie de la dispersion; mais quelques-unes de ses conséquences sont inadmissibles, comme, par exemple, l'augmentation du coefficient d'absorption avec la rapidité des vibrations, d'où résulterait que l'absorption porterait toujours sur la partie la plus réfrangible du spectre.

Le travail de M. Meyer ne peut donc être considéré que comme une tentative pour la solution du problème difficile de la dispersion.

## SUR L'IODURE DE SILICIUM ET SUR LE SILICI-IODOFORME;

PAR M. C. FRIEDEL.

Dans un précédent Mémoire (2), MM. Friedel et Ladenburg ont étudié les produits obtenus par MM. Buff et Wöhler (3) en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLV, p. 80-86.
(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 430.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIV, p. 93.

sur le silicium. Ils ont fait voir que, dans cette intéressante réaction, il se forme deux produits, dont l'un est simplement le chlorure de silicium, et dont l'autre peut être considéré comme dérivé de ce chlorure par le remplacement de 1 atome de chlore par 1 atome d'hydrogène. Ils ont donné à ce dernier composé le nom de *silicichloroforme* pour rappeler son analogie de constitution avec le chloroforme.

MM. Buff et Wöhler avaient également décrit un produit cristallin de couleur amaranthe, qu'ils avaient obtenu en faisant réagir l'acide iodhydrique sec sur le silicium, et qu'ils considéraient comme un iodhydrate d'iodure de silicium, analogue à ce qu'ils avaient pris pour un chlorhydrate de chlorure de silicium. Ce dernier corps n'étant autre chose qu'un mélange de chlorure de silicium et de silicichloroforme, il était bien probable que l'iodhydrate d'iodure de silicium pourrait lui aussi se résoudre en deux composés plus simples.

C'est, en effet, ce que démontrent les expériences qui vont être décrites.

Pour la préparation du produit, on a d'abord suivi exactement les indications de MM. Buff et Wöhler : on a amené de l'acide iodhydrique gazeux dans un tube en verre vert, dont la partie antérieure renfermait du silicium cristallisé sur une longueur de 10 à 15 centimètres, et dont la deuxième moitié était précédée d'un étranglement, de manière à pouvoir être détachée facilement de la première. La partie renfermant le silicium était chauffée sur un fourneau à combustion, à une température inférieure au rouge. L'acide iodhydrique était préparé en ajoutant, dans une solution saturée d'acide iodhydrique, de petites portions d'iode et de phosphore rouge, et en maintenant l'appareil à une douce température. Dans ces conditions, on obtient un courant régulier d'acide iodhydrique parfaitement sec. En opérant ainsi, on a vu se condenser bientôt

dans la deuxième partie du tube, servant de récipient, un produit solide, renfermant manifestement de l'iode libre. Quand on a eu obtenu une quantité suffisante de ce mélange, on a arrêté l'opération. Pour enlever l'iode, on a dissous la masse dans le sulfure de carbone, dans lequel elle est très-soluble, et on a agité la solution avec du mercure métallique. La couleur de l'iode ayant disparu, on a filtré rapidement dans un entonnoir couvert, de manière à éviter, autant que possible, l'accès de l'humidité, et l'on a distillé le liquide limpide et à peu près incolore qui avait passé. Une fois le sulfure de carbone chassé, il est resté un liquide jaunâtre, se prenant par le refroidissement en une masse presque blanche, et distillant vers 285 degrés. Pendant la distillation, le produit s'est coloré de nouveau par la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode.

La substance rosée ainsi obtenue fume à l'air, est décomposée par l'eau avec formation d'acide iodhydrique et de silice, et se dissout dans la potasse avec dégagement d'hydrogène. Cette dernière propriété a été mise à profit pour reconnaître si le produit étudié était pur ou constituait un simple mélange. Pour cela, on a introduit dans une cloche graduée, renversée sur le mercure, une ampoule mince, renfermant une quantité pesée de la substance, et l'on a brisé l'ampoule après avoir fait passer dans la cloche quelques centimètres cubes d'une solution de potasse. On a obtenu ainsi, pour $0^{gr},9585$ de matière employée, 4 centimètres cubes d'hydrogène à 9 degrés et à 760 millimètres de pression, ce qui donne 0,037 pour 100. La formule de MM. Buff et Wöhler, $Si^2I^6H^2$ ($Si = 21$), exigerait 0,44 pour 100 d'hydrogène dégagé.

Le résultat obtenu est beaucoup trop faible, comme on voit, pour correspondre, ni à la formule attribuée au composé, ni à aucune formule acceptable. Si l'on regarde le produit comme formé par le mélange d'iodure de silicium $SiI^4$ et du composé $SiI^3H$ analogue au silicichloro-

[redacted]



forme, on voit que la proportion de ce dernier est inférieure à 8 pour 100. En effet, $SiI^3H$ renferme 0,24 pour 100 d'hydrogène et doit en dégager le double, soit 0,48 pour 100 par l'action de la potasse. Le dosage du silicium a confirmé les résultats obtenus par celui de l'hydrogène, en donnant des chiffres qui ne diffèrent pas de ceux qui correspondent à l'iodure de silicium.

| | |
|---|---|
| Matière employée............. | 0$^{gr}$,6675 |
| Silice........................ | 0,0745 |

ou, en centièmes, Si = 5,20 pour 100. La formule $SiI^4$ exige Si = 5,22 pour 100, et le mélange de 8 pour 100 de $SiI^3H$ n'élèverait cette quantité qu'à 5,34 pour 100.

La proportion du composé hydrogéné étant aussi faible, on pouvait à peine espérer de réussir à le séparer à l'état de pureté de l'iodure de silicium. Ce dernier devait également être difficile à dépouiller complétement des dernières traces du corps hydrogéné. Il a semblé préférable, pour avoir l'iodure de silicium pur, afin de comparer ses propriétés avec celles du mélange obtenu par l'action de l'acide iodhydrique, de chercher à le préparer sans l'intervention de l'hydrogène. C'est à quoi l'on a réussi de la façon suivante.

*Iodure de silicium.* — On a fait passer un courant d'acide carbonique [1], ou mieux d'oxyde de carbone, desséché à l'aide de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, dans un tube en verre vert, étiré en deux endroits, et renfermant, dans sa première partie, de l'iode sec; dans la deuxième se trouvait du silicium, remplissant le tube sur une longueur de 25 centimètres environ. Cette partie était entourée de clinquant. Dans la troisième, on avait soufflé des renflements, permettant au produit de s'amasser en notable quantité. Après avoir chassé l'air de l'appareil, et tout en maintenant un courant régulier du gaz inerte, on

(1) L'acide carbonique est décomposé au rouge par le silicium, et cause par suite une perte notable de ce corps.

chauffe au rouge sombre la partie renfermant le silicium, et on volatilise lentement l'iode. On voit bientôt se condenser dans la dernière partie du tube, quand l'opération est bien conduite et que le silicium remplit la partie du tube qu'il occupe, un liquide jaunâtre, qui se prend en une masse cristalline. Quand la volatilisation de l'iode est rapide, ou quand le silicium ne garnit pas le tube intermédiaire sur une étendue suffisante, le produit qui se dépose est mélangé de beaucoup d'iode. C'est ce qui a pu faire croire que l'iodure de silicium ne se formait pas dans ces conditions.

Le produit qui s'obtient ainsi, purifié de l'iode qu'il renferme, quand cela est nécessaire, par dissolution dans le sulfure de carbone, traitement par le mercure métallique, filtration et distillation du dissolvant, peut être distillé dans un courant d'acide carbonique sans altération. Il n'en est pas de même à l'air, où sa vapeur prend feu lorsqu'elle est chauffée. Elle brûle alors avec une flamme rouge et en émettant d'abondantes vapeurs d'iode.

Le produit distillé dans l'acide carbonique est incolore ou légèrement jaunâtre. Son point d'ébullition est situé vers 290 degrés. Il fond et cristallise à 120°,5, en une masse cristalline à reflets moirés presque toujours rosée à cause de la légère décomposition qui se produit au moment où l'on scelle le tube. Dans les parties qui ont été seulement mouillées par le liquide, il se forme des dendrites analogues à celles du chlorhydrate d'ammoniaque.

La forme cristalline de l'iodure de silicium appartient au type cubique. On l'a obtenu, soit par sublimation, soit par l'évaporation ou par le refroidissement de ses solutions dans le sulfure de carbone, en petits octaèdres réguliers ou en groupes d'octaèdres, transparents, incolores, et sans action sur la lumière polarisée.

L'iodure de silicium fume à l'air. Il est décomposé rapidement par l'eau, avec formation de silice et d'acide iodhy-

[redacted]



drique, sans dégagement d'hydrogène et sans dépôt d'iode. Cette réaction suffirait pour établir que sa composition est analogue à celle du chlorure $SiCl^4$.

L'iodure de silicium dissous dans le sulfure de carbone est facilement attaqué par le brome avec dépôt d'iode. Si l'on enlève l'iode à l'aide du mercure, et si l'on sépare par distillation le sulfure de carbone, après filtration, il reste un produit renfermant du bromure de silicium mélangé avec plus ou moins d'iodure, suivant les proportions de brome employées. Dans une expérience, faite en vue d'obtenir un bromo-iodure $SiBr^3I$, on n'a ajouté que 3 atomes de brome à 1 molécule d'iodure de silicium. A la distillation, on a recueilli d'abord du bromure de silicium, puis un mélange de bromure et d'iodure, probablement avec une petite quantité d'un composé intermédiaire, et enfin des cristaux d'iodure. Après plusieurs distillations, on a analysé un produit recueilli entre 195 et 210 degrés. On a trouvé : matière employée, $0^{gr},9135$; silice, $0^{gr},1255$; mélange de bromure et d'iodure d'argent, $1^{gr},771$. D'où $Si = 6,41$ pour 100. La formule $SiI^2Br^2$ exige $Si = 6,33$, et l'on aurait dû trouver pour le mélange de bromure et d'iodure d'argent $1^{gr},748$. Il semble donc s'être formé une petite quantité de bromo-iodure de silicium, $SiI^2Br^2$. On n'a pas poursuivi plus loin l'étude de cette réaction.

On a analysé l'iodure de silicium en brisant, dans un flacon bouché à l'émeri et renfermant de l'ammoniaque étendue, une ampoule d'un poids connu, renfermant une quantité également connue du produit. La décomposition étant terminée, on évaporait le liquide au bain-marie, dans le flacon même, en y faisant passer un courant d'air au moyen d'un aspirateur, et en condensant dans un ballon refroidi le liquide provenant de l'aspiration. Cette précaution avait pour but d'éviter une perte d'iode, qui peut se produire par la décomposition de l'iodhydrate d'ammoniaque. Après évaporation à siccité, on reprenait le résidu

par l'eau condensée, on filtrait, on lavait. Il suffisait alors de calciner le filtre et de déduire du poids trouvé le poids de l'ampoule et des cendres pour avoir la silice. L'iode était précipité dans la liqueur filtrée.

On a trouvé ainsi :

| | Matière employée. | Iodure d'argent. | Silice. |
|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr |
| I.......... | 0,509 | 0,893 | » |
| II.......... | 0,858 | 1,487 | » |
| III......... | 1,3695 | » | 0,160 |

soit, en centièmes :

| | I. | II. | III. | Théorie $SiI^4$. |
|---|---|---|---|---|
| Si......... | » | » | 5,45 | 5,22 |
| I.......... | 94,67 | 94,54 | » | 94,77 |

La densité de vapeur a été prise par le procédé de MM. H. Deville et Troost dans la vapeur de mercure. Il a été indispensable de remplir le ballon d'acide carbonique et de prendre toutes les précautions nécessaires pour empêcher la rentrée de l'air. A la fin de l'opération, on a pu constater que le ballon ne renfermait pas du tout d'iode libre.

La valeur théorique de la densité, correspondant à la formule $SiI^4$ et à 2 volumes de vapeur, est de 18,56. On a trouvé 19,12, ainsi que cela résulte des données suivantes :

| | |
|---|---|
| Excès de poids du ballon....... | $2^{gr},091$ |
| Température de la balance..... | 24° |
| Hauteur barométrique......... | $768^{mm},5$ |
| Capacité du ballon............ | $212^{cc},0$ |
| Air restant.................. | $0^{cc}$ |

L'analogie de l'iodure de silicium avec le chlorure est donc complète pour la composition.

Les réactions de ces deux composés ne sont d'ailleurs pas toujours les mêmes. Lorsqu'on fait, en effet, tomber de l'alcool absolu, goutte à goutte, sur de l'iodure de silicium, on voit se produire un vif dégagement d'acide iodhydrique; mais il ne se forme pas d'éther silicique, comme

[redacted]



lorsqu'on opère ainsi avec le chlorure. Lorsqu'on distille, il passe de l'iodure d'éthyle mélangé d'alcool, si l'on a employé 4 molécules d'alcool pour 1 d'iodure; il reste dans le ballon une masse spongieuse de silice.

La réaction est exprimée par l'équation

$$SiI^4 + 2C^2H^6O = SiO^2 + 2C^2H^5I + 2HI.$$

On peut néanmoins préparer le silicate d'éthyle à l'aide de l'iodure de silicium : c'est en faisant réagir ce corps sur l'éther parfaitement desséché au moyen du sodium. Lorsqu'on chauffe l'iodure de silicium avec un excès d'éther, en vase clos, à la température de 100 degrés, pendant quelques heures, on voit, au bout de ce temps, que l'iodure a disparu. Lorsqu'on distille le contenu du tube, il passe d'abord de l'éther mélangé d'iodure d'éthyle qui peut être isolé à l'aide de l'acide sulfurique; puis, vers 160 degrés, une proportion notable d'éther silicique, et, à des températures croissantes, des polysilicates éthyliques. Ces derniers doivent, peut-être, leur formation à la petite quantité d'acide iodhydrique qui se forme au moment où l'on introduit dans le tube l'iodure de silicium, corps très avide d'humidité. Il serait possible aussi que l'iodure de silicium lui-même réagît sur l'éther silicique déjà formé et fournît des polysilicates.

La réaction principale est exprimée par l'équation :

$$SiI^4 + 4(C^2H^5)^2O = Si(C^2H^5O)^4 + 4C^2H^5I.$$

*Silici-iodoforme.* — L'iodure de silicium ayant ainsi été obtenu à l'état de pureté, il restait à isoler le corps hydrogéné. J'ai pensé qu'on pourrait augmenter la quantité qui s'en produit dans la réaction de l'acide iodhydrique sur le silicium, en opérant en présence d'un excès d'hydrogène. Cette prévision s'est réalisée, et quoique la proportion qui se forme dans ces conditions ne soit pas encore très-forte, elle est suffisante pour permettre d'isoler le composé nouveau et d'étudier ses propriétés.

A l'aide d'un tube à deux branches, on a fait passer un courant d'hydrogène sec, accompagné d'un courant plus lent d'acide iodhydrique, dans un tube renfermant du silicium, chauffé à une température inférieure au rouge. Dans la partie froide du tube, on a vu se condenser, en même temps que des cristaux d'iodure de silicium, des gouttelettes, qui ont pu être en partie isolées par décantation. En distillant la matière solide imbibée de liquide, on a encore obtenu une petite quantité du produit liquide, et après de longues opérations, on a fini par réunir une vingtaine de grammes d'un liquide incolore, très-réfringent, très-dense, bouillant vers 220 degrés.

L'analyse a montré que sa composition répond à la formule $SiI^3H$.

On a trouvé, en effet :

I. Matière employée, $0^{gr},5205$. Cette quantité, traitée par la potasse, a donné $32^{cc},7$ d'hydrogène à la température de 28 degrés et à la pression de 762 millimètres.

II. Matière employée, $0^{gr},5395$. Hydrogène dégagé = 38 centimètres cubes à 25 degrés et sous la pression de 761 millimètres.

III. Matière employée, $0^{gr},670$; silice, $0^{gr},0965$.

IV. Matière employée, $0^{gr},6135$; silice, $0^{gr},0865$.

V. Matière employée, 0,575; silice, $0,^{gr}086$; iodure d'argent, $0^{gr},9805$.

Un produit provenant de la même préparation, et ayant distillé entre 285 et 295 degrés, a donné, pour $0^{gr},803$ : hydrogène dégagé, 3 centimètres cubes à 25 degrés et à 750 millimètres de pression. C'était donc de l'iodure de silicium, renfermant encore une faible proportion du corps hydrogéné.

Ces analyses, traduites en centièmes, donnent :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | (Théorie $SiI^3H$). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Si. | » | » | 6,72 | 6,57 | 6,75 | 6,83 |
| I. | » | » | » | » | 92,19 | 92,92 |
| H. | 0,265 | 0,28 | » | » | » | 0,24 |

[redacted]



Le composé nouveau correspond donc, en effet, comme on l'avait supposé dès le commencement, au silicichloroforme. On peut, par analogie, l'appeler *silici-iodoforme.*

L'eau le décompose, comme ce dernier, en donnant une matière blanche qui laisse dégager de l'hydrogène, lentement avec l'eau pure, rapidement avec la potasse. Cette matière blanche ne diffère sans doute pas de l'anhydride siliciformique dont M. Ladenburg et moi avons fait connaître les propriétés et la composition.

La densité du silici-iodoforme est de 3,362 à zéro, et de 3,314 à 20 degrés rapportée à l'eau à zéro et sans correction pour la dilatation du verre. On voit que cette densité est presque aussi forte que celle de l'alcool thallique de M. Lamy. Peut-être devra-t-elle être diminuée quelque peu, l'échantillon sur lequel on a opéré renfermant encore des traces d'iodure de silicium.

En terminant la Note dans laquelle j'annonçais à l'Académie des Sciences les résultats dont on vient de lire la description détaillée, j'émettais l'espoir que le silici-iodoforme et l'iodure de silicium, en raison de leur stabilité moindre que celle du silicichloroforme et du chlorure de silicium, permettraient de faire un pas nouveau dans la chimie du silicium et de s'élever à des composés ayant une condensation analogue à celle des hydrocarbures supérieurs à l'hydrure de méthyle. Cette prévision s'est réalisée, et le tétraiodure de silicium a fourni un hexaiodure qui constitue le premier terme de la série éthylique du silicium, et d'où l'on a pu dériver un chlorure et un bromure correspondants.

Ces nouvelles recherches seront exposées dans un prochain Mémoire.

---





# RECHERCHES SUR LES LOIS DES MOUVEMENTS DES LIQUIDES DANS LES ESPACES CAPILLAIRES;

PAR M. E. DUCLAUX,

Professeur suppléant à la Faculté des Sciences
de Clermont-Ferrand.

---

La connaissance des lois de l'hydraulique a eu le privilége d'attirer depuis un siècle l'attention d'un grand nombre de savants. Les premiers qui aient étudié ce sujet, se préoccupant surtout de son côté pratique, ont établi les lois du mouvement de l'eau dans les canaux, aqueducs et tuyaux de conduite. Tels ont été, après Euler (1770), Chézy (1775), Bossut (1775), Dubuat (1779), Coulomb (1799) et Prony (1804). Plus tard, lorsque les travaux de Girard (1813) et surtout de Poiseuille (1839), sur l'écoulement des liquides par des tubes très-fins, eurent mis sur la voie de phénomènes inattendus, le côté scientifique de la question devint à son tour prédominant, et a été abordé dans une série de Mémoires dont le plus important est celui de Graham.

L'idée mère de tous les derniers travaux sur cette matière est d'arriver par ce moyen à la connaissance plus précise des phénomènes d'endosmose et d'exosmose, phénomènes obscurs, hérissés de contradictions, et au sujet desquels on ne sait guère autre chose que ce que nous a enseigné Dutrochet. Malheureusement, on ne peut pas dire que les efforts faits dans ce sens aient abouti. C'est que le problème est plus compliqué qu'il ne le paraît au premier abord, qu'il a besoin d'être serré de très-près, et que des travaux isolés, sans lien les uns avec les autres, pouvaient à peine l'effleurer. Je voudrais ici reprendre la question par sa base, et en faire une étude assez méthodique pour pouvoir indiquer en terminant la voie dans laquelle on

[redacted]



peut chercher sa solution. Je ne me suis naturellement pas imposé l'obligation de recommencer, sur les points que je me trouvais amené à aborder, les expériences déjà faites lorsque je jugeais qu'elles méritaient confiance. Je serai donc conduit, dans le courant de mon exposition, à accepter comme connus certains résultats appartenant à d'autres savants, et je me bornerai à leur sujet à renvoyer aux Mémoires originaux.

## *Historique.*

Le premier qui se soit occupé de l'écoulement des liquides par les tubes capillaires est Girard [1], et il a été amené à cette étude par le désir de perfectionner la connaissance des lois de l'écoulement par les tuyaux de conduite.

Quand le mouvement dans un pareil tuyau est arrivé à l'uniformité, l'action des forces accélératrices est égale à celle des forces retardatrices. L'action des premières, qui se réduisent en général à la pesanteur, est connue; il n'en est pas de même pour les autres. Elles sont d'abord, toutes choses égales d'ailleurs, et en admettant que la résistance se produise uniquement au contact de la paroi solide, proportionnelles à la surface de cette paroi, c'est-à-dire à la longueur et au diamètre du tuyau, mais comment dépendent-elles de la vitesse? Chézy et Bossut avaient admis la proportionnalité avec le carré de cette quantité. Plus tard, Coulomb trouva que la résistance doit contenir dans son expression non-seulement le carré de la vitesse, mais encore sa première puissance, et que l'équation du mouvement d'un liquide dans un tube cylindrique devait être écrite, en appelant L la longueur du tube, D son diamètre, H la pression évaluée en colonne du même liquide, sur

(1) *Mémoires de l'Institut*, t. XIV; 1813-14-15.

l'unité de surface, $g$ l'intensité de la pesanteur, et A et B deux constantes,

$$gH\frac{\pi D^2}{4} = \pi DL(AV + BV^2).$$

Et la valeur des deux coefficients A et B a été calculée par Prony avec une approximation suffisante.

Girard fait remarquer, à ce sujet, que cette valeur n'est pourtant pas suffisamment connue, car la quantité V qui figure dans l'équation est la vitesse au voisinage de la paroi, nécessairement différente de la vitesse moyenne, seule fournie par l'expérience. C'est précisément l'autre qu'il se propose de déterminer, en réduisant autant que possible le tube à ses parois, c'est-à-dire en prenant un tube capillaire.

On peut remarquer, tout d'abord, que cette vue de Girard lui forme une assez singulière entrée en matière. En effet, la fonction $AV + BV^2$ est une simple correction expérimentale dont les coefficients sont donnés en fonction de la vitesse moyenne. En second lieu, Girard est bientôt amené à reconnaître lui-même que la formule de Coulomb ne convient plus aux conditions dans lesquelles il se place, et qu'avec les tubes capillaires elle se réduit à son premier terme, absolument comme dans les expériences de Chézy et de Bossut elle se réduit à son second.

Quoi qu'il en soit, Girard étudie l'écoulement des liquides à travers des tubes très-fins en cuivre de $2^{mm},96$ et $1^{mm},83$ de diamètre, qui peuvent être implantés à diverses hauteurs dans la paroi verticale d'un vase en cuivre où l'on maintient un niveau constant. Et la première loi qu'il constate est celle-ci : Lorsque, sous une charge quelconque, le tube capillaire par lequel l'écoulement a lieu est parvenu à une certaine longueur, le terme proportionnel au carré de la vitesse disparaît de l'équation générale du mouvement uniforme. Cette longueur limite, pour la

[redacted]



quelle le mouvement commence à être, comme le dit Girard, linéaire, est d'autant plus grande que la charge est plus forte et le tube plus large. Mais aussitôt qu'elle est atteinte, et pour toutes les longueurs plus considérables, la formule applicable est la formule simplifiée,

$$\frac{g\,DH}{4L} = AV.$$

Girard prouve, en effet, que la vitesse moyenne est proportionnelle à la pression et en raison inverse de la longueur du tube. Quant à la vérification de la loi des diamètres, elle est douteuse, bien qu'elle soit généralement admise comme exacte. Girard dit, en effet, en propres termes, que le coefficient A varie avec le diamètre des tubes en expérience, et les nombres qu'il donne semblent indiquer que A et le diamètre diminuent en même temps. Il n'y a donc pas de loi précise, et ce fait aurait sans doute appelé davantage l'attention de Girard si la simplicité de la formule de l'écoulement et la facilité avec laquelle elle se déduit de l'hypothèse que la résistance se produit au contact de la paroi lui avaient permis de douter de sa vérité.

Pour Girard, en effet, le mouvement du liquide se fait comme celui d'un solide, tout d'une pièce, et le frottement n'a lieu qu'au contact d'une couche liquide immobilisée le long des parois. Il a même une telle foi dans l'expression mathématique de la vitesse, qu'il se sert de cette couche immobile pour faire disparaître la contradiction existant entre la théorie, qui veut que le coefficient A soit constant, et la pratique, qui le montre variable avec le diamètre des tubes. Pour cela, il réduit le diamètre de ceux dont il s'est servi d'une quantité différente pour chacun d'eux, et choisie de telle façon que l'identité des coefficients A soit obtenue. La portion qu'il a ainsi retranchée, il l'appelle *épaisseur de la couche immobile*.

Cette épaisseur ne dépend pas seulement du diamètre du tube, elle dépend aussi de la température, et c'est à ses variations et uniquement à cette cause qu'il attribue les variations des produits de l'écoulement, à mesure que la température s'élève. Plus tard, à la suite d'expériences sur l'écoulement de l'eau salée, de l'alcool, de l'éther, du vinaigre, tous liquides qui coulent, toutes choses égales d'ailleurs, plus ou moins vite que l'eau, une nouvelle idée s'introduit, une constante propre au liquide apparaît, ce qu'il appelle sa *viscosité spécifique*, et c'est avec cette viscosité qu'il explique comment des liquides, très-semblables en apparence au point de vue physique, peuvent, en passant au travers d'un même tube capillaire, donner des résultats très-différents. Il était donc bien probable que sa première conception d'une couche liquide adhérente aux parois du tube, et diminuant d'épaisseur à mesure que la température augmente, n'expliquait pas tout. L'eau chaude ne diffère, en effet, pas plus de l'eau froide que l'alcool de l'eau. Dès lors, la seule raison qui pût faire croire à la couche immobilisée et à autant de simplicité dans le phénomène qu'en supposait Girard était bien ébranlée.

La concordance entre les résultats de l'expérience et ceux que donne la formule n'était pas un meilleur argument en faveur de l'hypothèse, et il est difficile de voir plus clairement qu'à propos de l'écoulement des liquides, l'inanité des efforts qui ont consisté à démontrer par la vérification des résultats d'un calcul que les bases du calcul étaient exactes, et que le phénomène s'accomplissait réellement, comme on l'avait supposé, en établissant les équations fondamentales.

Nous avons vu la formule de Girard, supposée vérifiée par l'expérience, ressortir facilement de l'hypothèse où le liquide coule comme le ferait une baguette de verre, ne rencontrant de résistance qu'au contact des parois. Dans ce cas, le volume sorti dans l'unité de temps, ce qu'on peut

[redacted]



appeler la dépense, est égal au volume d'un cylindre ayant pour hauteur la vitesse, qui, d'après les équations inscrites plus haut, est proportionnelle au rayon; la dépense est donc proportionnelle au cube du rayon.

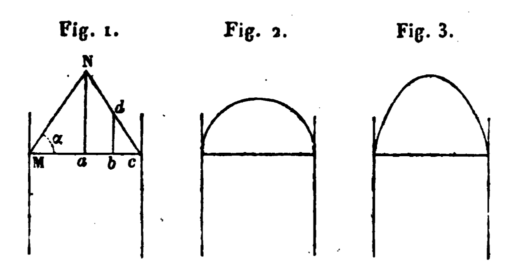
Or Navier [1] est arrivé à la même conclusion en supposant que les vitesses des molécules liquides sont variables d'un point à l'autre du tube capillaire, égales à des distances égales de l'axe, et non nulles au contact de la paroi, de sorte que le mouvement du liquide se fait comme celui d'une série de cylindres très-minces, concentriques, animés de vitesses différentes, et sortant successivement les uns des autres, comme les tubes d'une lorgnette. Dans ces conditions, la vitesse moyenne dépend à la fois du frottement des tranches liquides les unes sur les autres et sur la paroi; mais quand le rayon du tube est très-petit, le terme relatif au frottement du liquide contre le liquide disparaît, et il ne reste plus que le terme dépendant du frottement contre la paroi, de telle sorte que la conclusion est la même que précédemment, la vitesse moyenne étant toujours proportionnelle au rayon du tube.

Enfin on peut, en conservant la conception fondamentale de Navier, celle de cylindres concentriques glissant les uns sur les autres, arriver à la loi de Girard, par deux autres distributions hypothétiques des vitesses à l'intérieur du tube. Si l'on admet en effet qu'elles sont représentées à une distance $ab = r$ de l'axe d'un tube (*fig.* 1) de rayon R par une longueur $bd$, proportionnelle à $R - r$; en d'autres termes, si l'on admet que la courbe des vitesses sur un rayon quelconque du tube est une droite MN inclinée sur l'axe d'un angle constant $\alpha$, il est facile de voir que la dépense est égale au volume d'un cône MNC ayant pour base la section du tube, et pour hauteur la longueur $aN = R \tan \alpha$, de telle sorte qu'elle est, toutes choses égales d'ailleurs,

(1) *Mémoires de l'Institut*, t. VI; 1823.

proportionnelle au cube du rayon. Si l'existence de cette distribution de vitesses paraît trop en désaccord avec la loi de continuité, on peut remplacer (*fig.* 2) la droite par un quart de circonférence tangent à la paroi, et décrit d'un point de l'axe avec R pour rayon. Le volume sorti dans l'unité de temps est donc une demi-sphère, c'est-à-dire qu'il est encore proportionnel au cube du rayon.

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.




Il ne serait pas difficile de trouver encore d'autres hypothèses conduisant à la même conclusion, mais cela est inutile, car la formule de Girard n'est pas exacte, et les nombreuses expériences de Poiseuille ([1]), faites avec précision

---

([1]) *Savants étrangers*, t. IX; 1844.

Je ne crois pas qu'il soit juste d'associer, comme on l'a fait quelquefois, à propos de la découverte de la véritable loi de l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires, le nom de M. Hagen à celui de Poiseuille. La lecture du Mémoire de M. Hagen, inséré aux *Annales de Poggendorff*, t. XLVI, 1839, prouve qu'il n'y a entre les deux expérimentateurs aucune parité d'efforts ni de succès. M. Hagen opère d'abord avec des tubes trop larges et trop courts pour que l'écoulement y soit linéaire, trop étroits d'un autre côté pour que les formules de Chezy leur soient applicables, et il se trouve naturellement amené à représenter le petit nombre d'expériences faites sur chacun d'eux par une formule analogue à celle de Coulomb, dans laquelle la dépense qui, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à la vitesse moyenne, figure dans deux termes, dans l'un à la première puissance, dans l'autre au carré.

Envisageant ensuite cette formule complexe, il suppose arbitrairement que le premier de ces termes correspond au cas de l'écoulement par un tube infiniment long par rapport à son diamètre, le second à celui d'un tube infiniment court, c'est-à-dire, à l'écoulement en mince paroi; et, appliquant

[redacted]



et qui ont confirmé pour des limites beaucoup plus étendues la loi de Girard relative à la pression et à la longueur des tubes capillaires, ont montré que les volumes écoulés dans l'unité de temps étaient proportionnels à la quatrième puissance du diamètre.

Que ce soit là la loi exacte, c'est ce qu'il serait difficile d'affirmer sûrement. Les expériences de Poiseuille montrent seulement qu'elle se vérifie très-bien pour des tubes d'un diamètre ni trop grand ni trop petit. Il semble donc que l'on doive condamner à la fois l'hypothèse de Girard, celle de Navier et les deux que nous avons été conduits à imaginer. Il n'en est pourtant rien.

En effet, dans un Mémoire mathématique, M. Boussinesq (1), reprenant l'hypothèse et les calculs de Navier, admettant seulement (ce que n'avait pas admis ce savant) que la vitesse est nulle au contact de la paroi, arrive à trouver pour courbe figurative des vitesses en différents points d'un même rayon (*fig.* 3) une parabole à paramètre constant. Dès lors, le volume sorti dans l'unité de temps est égal au contenu d'un paraboloïde de révolution depuis son sommet jusqu'à la section de rayon R; on a donc en appelant $p$ le paramètre de la parabole génératrice, et, d'après un théorème connu, $V = \frac{\pi}{4p} R^4$.

Ce résultat est le même que celui auquel était aupara-

---

à l'étude des coefficients de chacun d'eux (inséparables pourtant comme fournis par une même expérience, et de plus de valeur incertaine), les lois du mouvement qu'il est censé représenter, il est conduit à admettre que le coefficient de la première puissance de la vitesse contient le facteur $\frac{l}{d^n}$, où $l$ et $d$ sont la longueur et le diamètre du tube, $n$ un coefficient qu'il détermine par la méthode des moindres carrés, et auquel il trouve la valeur probable 4,12, assez voisine de 4 pour qu'il se croie autorisé à accepter cette dernière.

Il est évident qu'il n'y a là rien qui ressemble à une démonstration rigoureuse.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 219

vant arrivé Hagenbach (1), au moyen d'une autre forme donnée aux équations fondamentales.

De son côté, M. E. Mathieu (2), représentant la demi-circonférence comme courbe figurative des vitesses, mais y joignant une autre hypothèse, arrive encore à mettre le calcul d'accord avec l'expérience, et montre que la vitesse moyenne est proportionnelle au carré du rayon du tube.

Enfin il n'est pas jusqu'à l'hypothèse de la ligne droite comme représentant les variations des vitesses qui n'ait conduit à son tour à la concordance cherchée. Il a suffi, pour cela, à M. Hagen (3) de faire varier son inclinaison sur le diamètre du tube au lieu de la laisser constante lorsque ce diamètre augmente. Si l'on suppose que la tangente de cette inclinaison est proportionnelle au diamètre, la hauteur du cône que nous envisagions tout à l'heure sera proportionnelle au carré de ce diamètre et la dépense proportionnelle à sa quatrième puissance.

Le calcul, appliqué à l'étude de ces faits, est donc impuissant à nous renseigner sur la véritable nature du phénomène qui se produit. Son emploi a consisté jusqu'ici en de simples jeux de formules destinés à plier les hypothèses jusqu'à les faire accorder aux faits. Si ceux-ci avaient amené à introduire dans la formule empirique la cinquième puissance du rayon au lieu de la quatrième, il eût suffi de substituer à la parabole du second degré de Boussinesq et Hagenbach une parabole du troisième degré, dont la différence avec la première, au voisinage du sommet, serait inappréciable, pour retrouver la loi expérimentale. De même pour les autres hypothèses (4).

---

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CIX ; 1860.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 320.

(3) *Ann. de Pogg.*, t. XLVI, p. 839.

(4) Je montrerai plus tard, par des exemples, combien il est facile, lorsqu'on s'est habitué à regarder les phénomènes au travers des formules, d'arriver à écrire des énormités au point de vue physique.

[redacted]



Cette impuissance du calcul n'a rien qui doive surprendre ; quelque simple en effet que soit le mouvement des liquides dans les tubes étroits, il est encore bien plus compliqué qu'on ne peut l'écrire dans un calcul, où l'on fait toujours abstraction des circonstances physiques au milieu desquelles il s'accomplit. Or ce qu'il y a de vraiment important et de vraiment fructueux est l'étude de ces conditions, et c'est par cette voie que nous allons tâcher de pénétrer dans la connaissance intime du phénomène.

*Écoulement des liquides par les tubes capillaires.*

M. Poiseuille a montré que le volume Q d'un liquide écoulé dans l'unité de temps par un tube de diamètre D, de longueur L, sous une pression évaluée par H, était dans de certaines limites représenté par la formule $Q = K\frac{HD^4}{L}$, et comme en appelant V la vitesse moyenne, on a

$$Q = \pi\frac{D^2}{4}V,$$

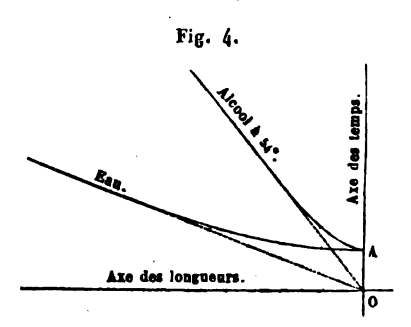
il en résulte l'expression

$$V = \frac{4K}{\pi}H\frac{D^2}{L} = pH\frac{D^2}{L}.$$

La vitesse moyenne est donc proportionnelle au produit $H\frac{D^2}{L}$. Si la longueur diminue, ou si le diamètre augmente, le temps nécessaire à l'écoulement d'une certaine quantité de liquide diminue aussi, et lorsque $\frac{L}{D^2} = 0$, c'est-à-dire lorsqu'on se rapproche du cas réalisé dans les ajutages en mince paroi, le temps doit être le temps d'écoulement par un orifice de même diamètre que le tube.

Si donc on suppose construite la courbe des temps d'écoulement d'une même quantité de liquide au travers de tubes de même section et de longueurs décroissantes, les temps étant comptés comme ordonnées et les longueurs comme abscisses, cette courbe devra se confondre pendant un parcours assez long avec la tangente qu'on lui mène de l'origine; mais pour une certaine longueur, la courbe reste au-dessus de sa tangente et vient aboutir sur l'axe des ordonnées au temps nécessaire à l'écoulement d'une même quantité de liquide par un trou de même diamètre que le tube, percé en mince paroi (*fig.* 4).

Fig. 4.




Cette loi est vraie pour un liquide quelconque, mais la tangente menée de l'origine, et qui à une certaine distance se confond avec la courbe, n'a pas pour tous les liquides la même inclinaison. Pour ne prendre ici qu'un des cas les plus importants, Poiseuille a montré que les divers mélanges alcooliques ne coulaient pas avec la même vitesse au travers d'un tube de verre. Il y en a un qui coule plus lentement que les autres, c'est celui qui correspond à la formule $C^4H^6O^2 + 6HO$, et qui marque environ 54 degrés à l'alcoomètre. C'est aussi celui pour lequel Rudberg avait déjà reconnu le maximum de contraction. En deçà et au delà de ce mélange les vitesses d'écoulement croissent, mais inégalement, la vitesse pour l'alcool absolu étant plus petite que pour l'eau.

[redacted]



En se représentant donc comme précédemment la courbe des temps d'écoulement à travers un même tube de dimensions décroissantes, pour l'alcool à 54 degrés et pour l'eau, on voit que lorsque la longueur du tube sera assez grande, le rapport des temps d'écoulement de ces deux liquides sera constant et égal au rapport des tangentes trigonométriques des angles que les tangentes menées par l'origine aux courbes font avec l'axe des longueurs. Mais en remarquant que ces deux courbes doivent aboutir toutes deux au même point A sur l'axe des temps ([1]), il est naturel de conclure que la courbe la plus relevée, dans l'espèce, celle de l'alcool, se détache de sa tangente à une plus petite distance de l'origine que l'autre. Ce qui revient à dire que l'écoulement de l'alcool pourra être linéaire pour des longueurs de tube pour lesquelles il ne l'est pas encore pour l'eau. C'est ce que l'expérience vérifie.

Voici, en effet, les temps d'écoulement de volumes égaux d'alcool à 50 degrés et d'eau, à travers un tube de $0^{mm},46$ de diamètre, et dont la longueur a été successivement réduite de $0^{m},850$ à $0^{m},026$. $T = 12^{\circ}$.

| LONGUEURS DU TUBE. | TEMPS D'ÉCOULEMENT | | RAPPORTS. |
|---|---|---|---|
| | pour l'alcool. | pour l'eau. | |
| mm | h ' " | h ' " | |
| 850 | 4.50 | 1.26 | 3,36 |
| 651 | 3.36 | 1. 4.15 | 3,36 |
| 551 | 3. 1.15 | 53.45 | 3,36 |
| 452 | 2.33.10 | 45.20 | 3,36 |
| 352 | 2. 0.45 | 35.40 | 3,36 |
| 252 | 1.25.10 | 25.20 | 3,36 |
| 152 | 51.45 | 15.18 | 3,37 |
| 52 | 17.45 | 5.20 | 3,35 |
| 26 | 9 | 3. 5 | 2,92 |

([1]) Sauf les petites différences étudiées dans un autre Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, 4e série; 1870).

Ces résultats sont traduits par les lignes pleines de la *fig.* 5, la ligne inférieure se rapportant à l'eau, la supérieure à l'alcool.

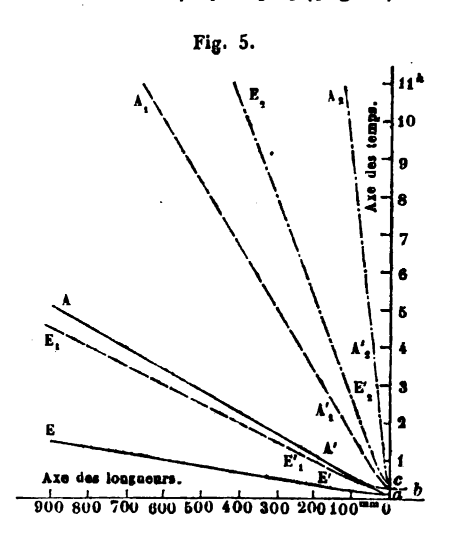
On voit d'abord sur le tableau que, pour des longueurs très-différentes du tube, le rapport des temps d'écoulement demeure parfaitement constant, ce qui témoigne que les deux courbes dont nous parlions plus haut se confondent sur un assez long espace avec leurs tangentes menées de l'origine. Mais la courbe de l'eau s'en détache plus tôt que celle de l'alcool. En effet, lorsque le tube passe de 52 millimètres à 26 millimètres, c'est-à-dire diminue de moitié, le rapport des temps d'écoulement pour l'alcool est $\frac{17,75}{9} = 1,97$ et l'écoulement est encore linéaire, tandis que, pour l'eau, le rapport correspondant est $\frac{320}{185} = 1,72$ seulement.

A partir du moment où les courbes se détachent de leurs tangentes, le rapport des temps d'écoulement tend peu à peu vers l'unité; mais les deux courbes ne se rejoignent que sur l'axe des temps, et de là résulte la conclusion que les phénomènes de retard observés pour l'alcool, si prononcés dans le cas où le tube est très-long comparativement à son diamètre, doivent être encore sensibles pour des tubes de diamètre assez grand. Dans un large tube, en effet, l'alcool coule moins vite que l'eau, mais le rapport des temps d'écoulement de ces deux liquides décroît pour une même longueur du tube quand son diamètre augmente. Il est de 1,06 pour un tube de 14 millimètres de diamètre et de $1^{m},230$ de longueur. Il devient 1,80 pour un tube de 7 millimètres de diamètre et de $1^{m},012$ de longueur. Or ces tubes sont évidemment très-loin d'être des tubes capillaires.

Si nous supposons maintenant que, la longueur du tube restant invariable, son diamètre diminue, les courbes de

l'eau et de l'alcool remontent tout naturellement sur l'axe des temps, et comme elles se confondent sur un assez long espace avec les tangentes menées de l'origine, tout se passe comme si ces tangentes tournaient autour de cette origine. Les expériences de Poiseuille prouvent que, dans ce mouvement, elles conservent leurs rapport d'inclinaison. La courbe de l'alcool $AA'$, $A'_1A'_1$, $A'_2A'_2$ (*fig.* 5) se relève donc

Fig. 5.




bien plus que celle de l'eau, $EE'$, $E'_1E'_1$, $E'_2E'_2$. De plus, la distance à laquelle chacune d'elles s'unit à sa tangente, c'est-à-dire la plus petite longueur pour laquelle l'écoulement devient linéaire, est d'autant plus faible que le diamètre est plus petit. Il serait intéressant de connaître quelle est la relation qui lie au diamètre du tube cette longueur limite. L'expérience prouve que cette relation n'est exprimée par la constance d'aucun des rapports $\frac{L}{D}$, $\frac{L}{D^2}$, $\frac{L}{D^4}$ qui entrent dans les lois mathématiques trouvées jusqu'ici. Mais quelle qu'elle soit, il n'en est pas moins

démontré que l'on peut avoir écoulement linéaire dans des tubes très-courts, pourvu qu'ils soient en même temps très-étroits. C'est le cas que nous allons étudier maintenant.

On voit même que si le tube est très-mince, la tangente à la courbe étant presque verticale, le temps d'écoulement pour une pression donnée pourra devenir très-grand et même infini pour une longueur très-faible du tube. L'écoulement ne pourra donc alors devenir sensible que pour une pression plus grande. Nous aurons bientôt à utiliser cette conclusion.

## *Écoulements par la pipette Salleron.*

Au lieu d'opérer à l'aide d'un tube très-fin qui eût donné des écoulements trop lents, je me suis servi d'un appareil qui m'a permis d'obtenir des espaces capillaires dont je pouvais à volonté faire varier les dimensions. Cet appareil

Fig. 6.



est une de ces pipettes à obturateur que M. Salleron livre au commerce (*fig.* 6), et qui sont formées d'un tube de

[redacted]



verre cylindrique gradué, traversé sur toute sa hauteur par une tige rodée à sa partie inférieure en forme de tronc de cône sur l'effilure de la pipette, et munie à sa partie supérieure d'un pas de vis qui permet de la soulever ou de l'abaisser d'un mouvement très-lent. On fait donc varier à volonté la distance entre les deux surfaces coniques rodées entre lesquelles le liquide s'écoule, et qui figurent une sorte de couronne de tubes capillaires, de diamètre variable.

Seulement il faut, avec cet instrument, prendre toutes les précautions pour que, dans le courant d'un écoulement, il ne survienne pas d'obstructions. Pour cela, je remplissais la pipette de liquide, l'obturateur étant fermé, la veille du jour où je voulais m'en servir, et je laissais reposer le liquide toute une nuit à température constante. Le lendemain, on ouvrait un instant, et brusquement, la pipette, pour chasser par un fort courant de liquide tout ce qui s'était déposé au fond, puis on l'amenait au degré d'ouverture voulu.

Il était naturellement impossible avec cet appareil de vérifier les lois relatives au diamètre et à la longueur des tubes capillaires, mais il y avait un moyen de voir si l'écoulement était proportionnel à la pression.

Supposons, en effet, la pipette remplie jusqu'à une hauteur $H_0$ au-dessus de l'orifice d'écoulement, il est facile de calculer quelle devra être la loi d'abaissement du niveau du liquide si la vitesse est, comme dans les expériences de Poiseuille, proportionnelle à la pression.

Soient, en effet, D le diamètre du tube capillaire qui remplacerait avec la même longueur l'espace capillaire laissé libre entre la pipette et l'obturateur; V la vitesse dans cet espace; A le diamètre du tube cylindrique de la pipette, abstraction faite de la tige qui supporte l'obturateur; U la vitesse de descente du niveau du liquide. Il est clair que l'on a la relation $A^2 U = D^2 V$, d'où, en remplaçant V par

sa valeur,

$$U = pH\frac{D^4}{A^2L} = mH;$$

or U peut aussi se mettre sous la forme $-\frac{dH}{dt}$, on a donc l'équation

$$-\frac{dH}{dt} = mH;$$

d'où l'on tire facilement, et en supposant que l'on compte le temps à partir du moment où la hauteur de charge était $H_0$,

$$H = H_0 e^{-mt}.$$

Comme il est plus commode d'observer dans la pipette graduée les variations du niveau, c'est-à-dire les hauteurs $H_0 - H$, on transforme la formule précédente en la suivante, qui lui est identique :

$$(1) \qquad h = H_0 - H = H_0(1 - e^{-mt}) = H_0\left(1 - e^{-\frac{p}{A^2}\frac{D^4}{L}t}\right).$$

La loi de l'écoulement est bien donnée par cette expression, ainsi que le montrent les tableaux suivants, où se trouvent en regard les hauteurs lues sur la pipette et celles qu'on a calculées d'abord d'après la formule exponentielle, puis d'après d'autres formules dont nous allons voir tout à l'heure la raison d'être.

---

(¹) Girard, qui, dans quelques-unes de ses expériences, s'est servi d'un procédé analogue, a employé pour les calculer la formule $t = \frac{m}{2}\frac{H_0 - h}{H_0 + h}$, qui est inexacte lorsqu'on l'applique à des variations de niveau un peu grandes.

[redacted]



T = 7 degrés (*fig.* 7 *a*).

| TEMPS. | HAUTEURS observées. | HAUTEURS CALCULÉES. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | A | B | C | D |
| h ′ | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 1,95 | 1,90 | 1,90 | ″ | 1,95 |
| 10 | 3,7 | 3,65 | 3,65 | 3,5 | 3,65 |
| 15 | 5,3 | 5,3 | 5,3 | ″ | 5,3 |
| 20 | 6,85 | 6,85 | 6,85 | 6,6 | 6,80 |
| 30 | 9,6 | 9,5 | 9,5 | 9,3 | 9,5 |
| 40 | 11,9 | 11,9 | 11,9 | 11,7 | 11,9 |
| 50 | 13,9 | 13,9 | 13,9 | 13,85 | 13,9 |
| 1 | 15,65 | 15,65 | 15,6 | 15,65 | 15,65 |
| 1.10 | 17,1 | 17,1 | 17,1 | 17,0 | 17,1 |
| 1.20 | 18,4 | 18,4 | 18,4 | 18,5 | 18,4 |
| 1.50 | 21,25 | 21,25 | ″ | 21,35 | 21,25 |
| 2 | 22,0 | 22,0 | 23,1 | 22,0 | 22,0 |
| 2.10 | 22,6 | 22,55 | ″ | 22,55 | 22,6 |
| 2.20 | 23,15 | 23,1 | ″ | 23,0 | 23,1 |
| 2.30 | 23,65 | 23,5 | 27,6 | 23,4 | 23,65 |
| 2.40 | 24,05 | 23,9 | ″ | 23,85 | 23,9 |
| 2.50 | 24,4 | 24,3 | ″ | , | 24,4 |
| 3 | 24,6 | 24,5 | ″ | ″ | 24,6 |

Formule A, $h = 26,22\,(1 - e^{-0,1512\,t})$;

» B, $h = 3,95t - 0,28125t^2 + 0,00937t^3$;

» C, $h = 3,7t - 0,20833t^2 + 0,00439t^3$;

» D, $h = 3,93t - 0,2798t^2 + 0,011t^3 - 0,000\,1871t^4$.

[redacted]



T = 8 degrés (*fig.* 7 *c*).

| TEMPS. | HAUTEURS observées. | HAUTEURS CALCULÉES. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | A | B | C |
| 0′ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1,55 | 1,50 | 1,45 | 1,50 |
| 4 | 2,9 | 2,9 | 2,85 | 2,9 |
| 6 | 4,25 | 4,20 | 4,15 | 4,2 |
| 8 | 5,45 | 5,45 | 5,4 | 5,45 |
| 10 | 6,6 | 6,6 | 6,6 | 6,6 |
| 12 | 7,7 | 7,7 | 7,7 | 7,7 |
| 14 | 8,75 | 8,75 | 8,75 | 8,75 |
| 16 | 9,7 | 9,75 | 9,7 | 9,7 |
| 18 | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,6 |
| 20 | 11,45 | 11,45 | 11,45 | 11,45 |
| 22 | 12,25 | 12,3 | 12,2 | 12,25 |
| 24 | 13,05 | 13,05 | 12,9 | 13,0 |
| 26 | 13,75 | 13,75 | 13,5 | 13,7 |
| 30 | 15,1 | 15,05 | 14,5 | 15,1 |
| 32 | 15,7 | 15,65 | " | 15,7 |
| 34 | 16,25 | 16,2 | " | 16,3 |
| 40 | 17,8 | 17,7 | 15,9 | 18,0 |
| 46 | 19,1 | 19,0 | " | " |

Formule A, $h = 24,89(1 - e^{-0,3091\,t})$;
» B, $h = 0,7475t - 0,00875t^2$;
» C, $h = 0,766t - 0,0115t^2 + 0,000916t^3$.

On voit en comparant les nombres donnés par l'expérience à ceux que fournit la formule A que la coïncidence est aussi parfaite que possible pour la plus grande partie de la colonne. Vers la fin seulement se manifestent quelques divergences qui n'atteignent pas $\frac{1}{100}$ de la hauteur totale, et auxquelles on pouvait s'attendre en remarquant que la formule mathématique exige que la pipette ne se vide qu'au bout d'un temps infini. Les nombres trouvés sont, en effet, constamment supérieurs à ceux que fournit le calcul.

On peut donc admettre que la formule exponentielle

[redacted]

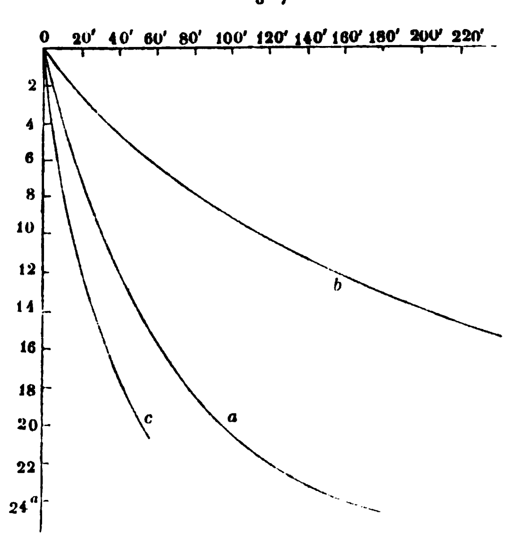


représente bien la marche du phénomène. Si l'on remarque maintenant qu'en la développant, on obtient une expression de la forme

$$h = at - bt^2 + ct^3 - dt^4 + \ldots,$$

dans laquelle les coefficients $a$, $b$, $c$, $d$,... sont de plus en plus petits, et alternativement positifs et négatifs, on voit qu'à l'aide d'un nombre limité de termes de ce développement on pourra toujours représenter une portion du phénomène, mais qu'il faudra prendre d'autant plus de termes qu'il y aura eu une plus grande hauteur de liquide écoulée.

Fig. 7.




C'est ce que montrent les nombres inscrits dans les tableaux qui précèdent et calculés par les formules empiriques B, C, D. On voit que ces formules conviennent à une longueur d'autant plus grande de la colonne d'eau de 25 centimètres qu'elles renferment un plus grand nombre de termes. Dans quelques cas, elles représentent tout aussi

bien et même mieux la marche réelle des nombres que la formule A, parce que l'existence de trois ou quatre coefficients a permis de les plier aux faits plus que la formule A, qui n'en renferme que deux, dont un est nécessairement très-voisin de $H_0$.

Réciproquement on peut conclure de cela que, lorsqu'il s'agira de savoir si un écoulement est linéaire, il sera inutile de le produire pendant un temps très-long, ce qui, à cause de la nécessité de conserver une température constante, présente des difficultés parfois insurmontables : il suffira de voir si, sur un assez long espace, la marche du niveau du liquide peut être représentée empiriquement par une formule de la forme $h = a't + b't^2 + c't^3$, etc., avec la condition que les valeurs que le calcul fournira pour les constantes seront alternativement positives et négatives, comme appartenant au développement de sa formule exponentielle.

Voici deux autres exemples qui prouvent que ces phénomènes se prêtent très-bien à ce genre de développement :

[redacted]



| TEMPS. | HAUTEUR observée. | HAUTEUR CALCULÉE. A | HAUTEUR CALCULÉE. B |
|---|---|---|---|
| h m | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0. 2 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| 0. 4 | 1,15 | 1,15 | 1,15 |
| 0. 8 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| 0.12 | 3,25 | 3,2 | 3,2 |
| 0.16 | 4,2 | 4,2 | 4,2 |
| 0.20 | 5,1 | 5,1 | 5,1 |
| 0.24 | 5,95 | 5,95 | 5,95 |
| 0.28 | 6,8 | 6,75 | 6,8 |
| 0.32 | 7,55 | 7,5 | 7,55 |
| 0.36 | 8,3 | 8,2 | 8,3 |
| 0.40 | 9,0 | 8,85 | 9,0 |
| 0.44 | 9,65 | " | 9,65 |
| 0.48 | 10,25 | " | 10,3 |
| 0.52 | 10,85 | " | 10,9 |
| 0.56 | 11,45 | 11,3 | 11,45 |
| 1 | 12,0 | " | 12,0 |
| 1. 8 | 13,0 | " | 13,0 |
| 1.16 | 13,95 | " | 13,95 |
| 1.24 | 14,9 | " | 14,8 |
| 1.40 | 16,6 | 12,2 | 16,45 |

| TEMPS. | HAUTEUR observée. | HAUTEUR calculée. A' |
|---|---|---|
| h m | | |
| 0 | 0 | 0 |
| 0. 5 | 0,6 | 0,55 |
| 0.10 | 1,15 | 1,15 |
| 0.20 | 2,25 | 2,25 |
| 0.30 | 3,25 | 3,25 |
| 0.40 | 4,2 | 4,2 |
| 0.50 | 5,1 | 5,1 |
| 1 | 5,95 | 5,95 |
| 1.10 | 6,75 | 6,75 |
| 1.20 | 7,5 | 7,5 |
| 1.30 | 8,2 | 8,2 |
| 1.40 | 8,85 | 8,85 |
| 1.50 | 9,5 | 9,5 |
| 2 | 10,05 | 10,05 |
| 3 | 13,0 | 13,1 |
| 3.30 | 14,2 | 14,6 |
| 4 | 15,2 | 15,9 |

Formule A, $h = 0,288t - 0,00166t^2$;

» B, $h = 0,2894t - 0,00185t^2 + 0,00000601t^3$;

» A', $h = 1,11847t - 0,035416t^2 + 0,00055866t^3$.

La courbe représentative de ce dernier écoulement est en *fig.* 7 *b*.

Ces deux tableaux offrent l'exemple de deux écoulements de vitesse différente, marchant parallèlement l'un à l'autre sur presque toute l'étendue de leur course. Ce parallélisme est très-utile pour juger si les écoulements sont réguliers, et s'il n'est survenu d'obstruction dans aucun d'eux. Mais il y a moyen de suppléer à cette indication, lorsqu'elle n'est pas directement inscrite sur les nombres de l'expérience, comme dans les deux exemples ci-dessus. Il suffit de remarquer qu'il résulte de la formule exponen-

tielle que les temps d'écoulement de quantités égales d'un même liquide par deux ouvertures de sections différentes sont dans un rapport constant. On en tire, en effet,

$$t = \frac{A^2 L}{p D^4} l \frac{H_0}{H_0 - h}.$$

De même pour un écoulement entre les mêmes limites $H_0$ et $h$, produit avec une ouverture différente de la pipette, on a

$$t' = \frac{A^2 L'}{p D'^4} l \frac{H_0}{H_0 - h}.$$

On conclut donc

$$\frac{t}{t'} = \frac{L}{L'} \frac{D'^4}{D^4} = \text{constante}.$$

Il suffira par suite pour savoir si, pendant un écoulement, il n'est survenu aucune obstruction ou dérangement, de le comparer à un autre écoulement, plus rapide par exemple, et de voir si le rapport des temps d'écoulement de quantités égales d'un même liquide est constant. Il est facile de s'assurer que cette condition est remplie pour les deux premiers tableaux où le rapport est de 1,88, à peu près égal ainsi qu'on devait s'y attendre au rapport des deux coefficients de $t$ dans l'expònentielle, qui est 2,04. Il est difficile que la coïncidence soit plus exacte, les deux formules étant toutes deux empiriques.

Il demeure donc démontré qu'au travers d'orifices très-étroits, mais très-courts, la vitesse d'écoulement est proportionnelle à la pression comme dans le cas des tubes capillaires. Quant à la loi des longueurs et des diamètres, elle échappe à la vérification directe. Mais on peut tourner la difficulté, et montrer que l'écoulement est encore linéaire dans le sens que Girard et Poiseuille ont donné à ce mot, en cherchant si, au travers des espaces capillaires

[redacted]



de la pipette, le rapport du temps d'écoulement de quantités égales de liquides différents a la même valeur que dans les tubes capillaires.

Prenons, par exemple, l'eau et l'alcool à 54 degrés, faisons-en écouler des quantités égales par une même ouverture de la pipette, et notons les temps employés pour cela: le rapport de ces temps sera évidemment, en vertu de la formule exponentielle, égal au rapport inverse des constantes $p$ et $p'$ pour les mêmes liquides, et devra être, si l'écoulement est linéaire, le même que celui qui fournit l'écoulement par un même tube capillaire.

Voici les rapports trouvés par ce moyen avec la pipette pour des alcools de degrés divers, et, comme comparaison, les nombres trouvés par Graham et Poiseuille, avec des tubes de verre, à des températures différentes (*fig* 8) [1]:

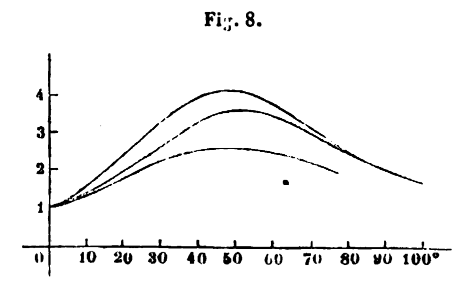
| | T = 4 degrés. | Poiseuille, T = 10°. | Graham, T = 20°. |
|---|---|---|---|
| Eau distillée .......... | 1 | 1 | 1 |
| Alcool à 10 degrés .... | 1,6 | 1,4 | » |
| » à 20 » .... | 2,4 | 2,0 | 1,9 |
| » à 30 » .... | 3,3 | 2,3 | 2,2 |
| » à 40 » .... | 4,0 | 3,2 | 2,5 |
| » à 50 » .... | 4,1 | 3,6 | 2,6 |
| » à 60 » .... | 3,7 | 3,4 | 2,4 |
| » à 70 » .... | 3,1 | 3,0 | 2,2 |
| » à 80 » .... | 2,6 | 2,5 | » |
| » à 90 » .... | 2,2 | 2,2 | » |
| » à 100 » .... | 1,7 | 1,7 | » |

On trouve, en construisant les trois courbes, représentées par ces trois séries de nombres, qu'elles se ressemblent. La mienne a un maximum plus élevé, dû à ce que

(1) Les nombres donnés par Poiseuille et Graham ont subi la correction indiquée p. 368.

la température était plus basse. Nous verrons bientôt, du reste, que l'identité ne peut être complète.

Fig. 8.




La même vérification peut se faire avec les mélanges d'acide sulfurique et d'eau, et voici la comparaison des nombres qu'on trouve avec la pipette avec ceux du Mémoire de Graham, qui a le premier observé le ralentissement maximum subi par le mélange $SO^3 + 2HO$ :

| | T = 8 degrés. | Graham, T = 20 degrés. |
|---|---|---|
| Eau .......... | 1 | 1 |
| $SO^3, HO$ ......... | 12,0 | 12,0 |
| $SO^3, 2HO$ ........ | 15,0 | 13,0 |
| $SO^3, 3HO$ ........ | 6,6 | 6,7 |

Ici encore je présente dans mes expériences un maximum plus élevé que dans celles de Graham, à cause de la température plus basse à laquelle j'ai opéré.

Nous pouvons donc admettre, en résumé, que l'écoulement à travers les espaces capillaires de la partie inférieure de la pipette se fait suivant les mêmes lois que dans les tubes capillaires réguliers. Nous allons étendre cette conclusion aux espaces capillaires que présentent certains corps poreux.

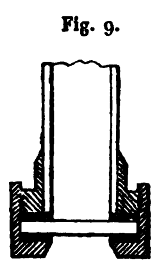
[redacted]



### *Écoulement par les plaques poreuses.*

Je n'ai employé comme diaphragmes poreux que le plâtre, le charbon et la terre de pipe qui entre dans la construction des éléments Bunsen. L'obturateur de plâtre était préparé en enfonçant simplement le tube gradué dans la matière encore plastique. Pour les deux autres substances, je me suis servi d'un tube de verre gradué, à la partie inférieure duquel j'avais fait adapter une bague métallique, munie d'un pas-de-vis (*fig.* 9), sur lequel pouvait tourner une virole annulaire percée d'une ouverture égale à la section intérieure du tube. Au fond de celle-ci, je disposais la plaque poreuse entre deux anneaux de cuir graissé; en serrant alors les deux bagues l'une contre l'autre, on obtenait une fermeture hermétique, et il n'y avait plus de passage ouvert au liquide que la portion de plaque, d'un diamètre égal à celui du tube, qui n'était recouverte ni par le cuir, ni par les garnitures métalliques.

Fig. 9.



La pression nécessaire pour produire ce résultat écrase quelquefois les diaphragmes de charbon de bois qui, du reste, lorsqu'on les prend sans fissures, sont, à cause du très-faible diamètre de leurs pores, d'un emploi très-difficile pour des causes que nous verrons plus tard; aussi ai-je trouvé plus commode de me servir de ces charbons artifi-

ciels compactes dont on a fait, dans ces dernières années, de petits filtres portatifs et divers autres ustensiles.

Quelle que soit du reste la matière employée, l'écoulement des liquides se fait, au travers de ces diaphragmes, suivant les mêmes lois que dans les tubes capillaires.

Il est d'abord facile de s'assurer si la vitesse est proportionnelle aux pressions. Il suffit de chercher si la loi de l'abaissement du niveau dans le tube gradué peut être exprimée par une formule analogue à celles que nous avons trouvées dans le cas de la pipette Salleron. Seulement, comme ici l'écoulement est très-lent, il est presque impossible de maintenir la température constante, et l'on est alors réduit à arrêter bientôt l'expérience. Dès lors une formule à trois ou quatre termes représente suffisamment le phénomène, ainsi que le prouvent les deux exemples suivants, dont le premier est un écoulement d'eau à travers un diaphragme de terre poreuse de $4^{mm},71$ d'épaisseur, sous une charge de 40 centimètres d'eau; le second, un écoulement d'alcool à 90 degrés, au travers d'un diaphragme de plâtre de 5 centimètres d'épaisseur, sous une pression initiale de 50 centimètres du même liquide.

[redacted]



| ÉCOULEMENT DE L'EAU. | | | | ÉCOULEMENT DE L'ALCOOL A 90 DEGRÉS. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temps. | Température. | Hauteur trouvée. | Hauteur calculée. (a) | Temps. | Température. | Hauteur trouvée. | Hauteur calculée. (b) |
| Jour. | o | | | Heures. | o | | |
| 0 | 7,5 | 40 | 40 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 1 | 7,5 | 38,65 | 38,65 | 26 | 5,5 | 7,55 | 7,65 |
| 2 | 7,5 | 37,3 | 37,3 | 50 | 5 | 13,85 | 13,85 |
| 3 | 7,5 | 36,0 | 36,0 | 54 | 5 | 14,8 | 14,8 |
| 4 | 7,5 | 34,75 | 34,75 | 74 | 5,5 | 19,3 | 19,25 |
| 5 | 7,5 | 33,55 | 33,55 | 96 | 5,5 | 23,6 | 23,55 |
| 6 | 7,5 | 32,4 | 32,4 | 100 | 5 | 24,3 | 24,3 |
| 7 | 7,25 | 31,3 | 31,25 | 120 | 5,5 | 27,75 | 27,7 |
| 8 | 7,5 | 30,2 | 30,15 | 144 | 6 | 31,4 | 31,35 |
| 9 | 7,5 | 29,15 | 29,1 | 168 | 6 | 34,5 | 34,6 |
| 10 | 7,25 | 28,1 | 28,1 | 172 | 6,5 | 35,1 | 35,1 |
| 11 | 7,5 | 27,1 | 27,1 | 192 | 6,5 | 37,4 | 37,5 |

(a) $h = 40 - 1,39t + 0,02t^2$;
(b) $h = 0,3166t - 0,00085t^2 + 0,000001133t^3$.

Malgré de faibles variations de température, la marche du phénomène est représentée avec une précision suffisante par les formules, ce qui établit la loi des pressions.

La loi des diamètres est ici, comme tout à l'heure, impossible à vérifier, mais la loi des longueurs peut être soumise à l'expérience; il suffit, après avoir étudié le temps d'écoulement d'une certaine quantité de liquide à travers une plaque d'épaisseur donnée, et bien homogène, de réduire cette épaisseur, et de voir si le temps d'écoulement de la même quantité du même liquide décroît dans la même proportion.

Or une plaque poreuse de terre de pipe de $3^{mm},35$, adaptée à l'appareil, a laissé filtrer $11^{cc},8$ de liquide en six jours. Réduite à l'épaisseur de $1^{mm},62$, la même quantité de liquide a passé en deux jours vingt-deux heures; le rapport du temps d'écoulement est 2,06, celui des épaisseurs de 2,07.

Dans un autre cas, pour deux épaisseurs du même diaphragme égales à $1^{mm},55$ et 1 millimètre, je trouve, pour le temps d'écoulement d'une même quantité de liquide, des nombres qui sont entre eux comme 1,58 et 1.

Il ne peut donc pas y avoir de doute sur l'exactitude de la loi des longueurs. Du reste, ici comme pour la pipette Salleron, on peut vérifier en bloc la loi de Poiseuille, en montrant que l'alcool et les divers mélanges alcooliques conservent, en passant au travers de ces diaphragmes, leurs rapports de vitesse d'écoulement.

Voici, pour le cas du passage d'alcools de degrés divers au travers d'un diaphragme de plâtre, le rapport des temps d'écoulement, et à côté le rapport pour les tubes capillaires de verre, à la même température, déterminé en même temps par l'expérience :

$$\frac{\text{Alcool à } 50^\circ}{\text{Alcool à } 90^\circ} = \frac{3^h 20'}{2^h} = 1,66 \text{ au lieu de } 1,63 \text{ pour le verre,}$$

$$\frac{\text{Alcool à } 70^\circ}{\text{Alcool à } 90^\circ} = \frac{192^h}{132^h} = 1,45 \text{ au lieu de } 1,40.$$

De même, à travers un diaphragme de charbon, les rapports à 20 degrés, entre les vitesses d'écoulement des divers mélanges alcooliques et celle de l'eau distillée, sont donnés par le tableau suivant. A côté, j'ai mis les nombres trouvés par Graham, à la même température de 20 degrés.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alcool à......... | 10° | 1,48 | » |
| » | 20 | 2,02 | 1,9 |
| » | 30 | 2,4 | 2,2 |
| » | 40 | 2,5 | 2,5 |
| » | 50 | 2,64 | 2,6 |

Remarquons en passant les petites différences que présentent tous ces nombres. Nous verrons bientôt à quoi elles tiennent, et pourquoi je n'ai pas poussé plus loin les vérifications.

[redacted]



J'arrive enfin au cas le plus compliqué : celui de l'écoulement à travers les membranes animales. J'ai trouvé sur ce sujet un travail tout fait, que j'ai naturellement jugé inutile de recommencer. C'est celui de M. Schmidt [1]. Je vais en indiquer brièvement les principaux résultats.

### *Écoulement à travers les membranes animales.*

M. Schmidt s'est servi dans ses expériences de diverses membranes. Il a reconnu tout d'abord que leur perméabilité n'était pas toujours la même, et qu'elle allait en augmentant peu à peu. Elle dépend du reste, mais dans une proportion non connue, de l'épaisseur. Elle dépend aussi du sens dans lequel la membrane est traversée par le liquide, et de son degré d'extension. Les meilleures sont la membrane de l'intestin grêle et le péricarde du bœuf; mais même avec elles, il faut alterner les expériences quand on veut avoir des résultats comparables, ce qu'on était, du reste, obligé de faire avec les plaques poreuses étudiées au paragraphe précédent.

Après avoir étudié l'influence de la chaleur, et constaté qu'une élévation de température détermine une augmentation de la vitesse de filtration, à peu près dans les mêmes proportions que dans le cas de l'écoulement au travers de tubes capillaires de verre, M. Schmidt, négligeant l'étude de l'influence de l'épaisseur comme trop difficile en ces matières, aborde l'influence de la pression, et il montre que la relation entre la quantité Q d'un liquide écoulé et la pression P à laquelle il est soumis est exprimée avec une assez grande précision par la formule $Q = k(P - a)$, $k$ étant une quantité constante pour chaque membrane et $a$ une constante de l'expérience, sur laquelle on peut re-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XCIX; 1856.

[redacted]



marquer, avec M. Schmidt, quelle est la pression limite sous laquelle la membrane, imperméable dans les conditions ordinaires, laisse transsuder le liquide qui la baigne. Si l'on fait, en effet, $Q = 0$, dans la formule ci-dessus, on a $P = a$. Dans les meilleures expériences de M. Schmidt, faites sur un péricarde de bœuf, la valeur de $a$ a varié entre 10 et 20 centimètres d'eau.

Tel est le résultat le plus important du travail de M. Schmidt. Pour l'interpréter, je rappellerai la remarque faite p. 347, au sujet de tubes très-étroits et d'une longueur sensible. Nous avons vu que, dans de pareils tubes, le temps d'écoulement d'une certaine quantité de liquide sous une pression donnée croît très-rapidement avec la longueur et peut bientôt être considéré comme infini. Le tube est alors imperméable sous cette pression, et tel est le cas où se trouvent d'ordinaire les membranes animales. Cependant, si l'on augmente la pression, il arrive un moment où la filtration commence, et dès ce moment une augmentation nouvelle de pression accélèrera l'écoulement. Or il est clair que la vitesse, dans ces conditions, ne sera pas proportionnelle à la pression effective sur le liquide, mais qu'elle dépendra surtout de la différence entre cette pression effective et celle à laquelle le suintement a commencé. N'y eût-il pas proportionnalité exacte entre cette différence et la vitesse moyenne de sortie, on pourra toujours l'admettre pour des variations de pression très-faibles, et les expériences de M. Schmidt témoignent qu'on en a le droit.

Si cette représentation est exacte, la pression initiale, sous laquelle la filtration commence, doit croître avec l'épaisseur, et être plus grande pour les liquides dans lesquels, toutes choses égales d'ailleurs, la valeur de la constante $k$ qui entre dans la formule de Poiseuille, a sa valeur la plus faible, par exemple pour l'alcool et les huiles. Il n'y a pas, dans le Mémoire de M. Schmidt, de données pour démontrer cette dépendance, mais on trouve dans un Mé-

moire de Liebig ([1]) des déterminations qui, pour n'être ni bien précises ni bien comparables, n'en sont pas moins dignes d'intérêt au point de vue qui nous occupe. On peut les résumer de la manière suivante :

A travers une vessie de bœuf de $\frac{1}{10}$ de ligne d'épaisseur, l'eau coule sous une pression de 12 pouces de mercure;

L'huile de pied de bœuf, sous une pression de 18 à 20 pouces.

A travers la tunique péritonéale d'un foie de bœuf de $\frac{1}{20}$ de ligne d'épaisseur, l'eau coule sous une pression de 8 à 10 pouces de mercure;

L'alcool ordinaire, sous une pression de 36 à 40 pouces.

A travers la tunique péritonéale d'un foie de veau de $\frac{1}{160}$ de ligne d'épaisseur, l'eau coule sous une pression de 4 pouces d'eau;

L'huile, sous une pression de 3 pouces de mercure.

Ces résultats sont évidemment en faveur de l'interprétation proposée plus haut. On peut, il est vrai, les expliquer autrement, en admettant que la tension de la membrane, sous l'influence de la pression qu'elle supporte, agrandit les pores dont elle est percée, ou même en ouvre de nouveaux. Mais il faudrait pour cela avoir montré que ces pores sont perpendiculaires aux deux faces de la vessie, ce qui ne semble guère probable. On peut d'ailleurs remarquer que l'extension de la membrane n'est jamais considérable, et qu'en admettant qu'elle jouisse d'une élasticité parfaite, les pores dont elle est percée pourraient tout au plus s'agrandir dans la même proportion. Il resterait d'ailleurs à expliquer pourquoi des pores imperméables, sous un certain diamètre, le deviennent pour un diamètre un peu plus grand, ce qui ne ferait que reculer le problème. Il est donc naturel de s'en tenir à l'explication proposée plus haut, qui n'est d'ailleurs nullement exclusive de la légère augmenta-

([1]) Traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XX; 1847.

tion de dimensions subies par les ouvertures capillaires de la membrane, au cas où ce phénomène se produirait.

Nous admettrons donc que, sauf la particularité énoncée dans l'application de la loi des pressions, l'écoulement au travers des membranes animales se fait suivant les mêmes lois que dans les tubes de verre ou dans les plaques poreuses.

### *Écoulement de divers liquides au travers des espaces capillaires.*

J'arrive maintenant aux expériences faites sur l'écoulement de diverses substances, liquides ou en solution dans l'eau, au travers des tubes capillaires. C'est à Girard ([1]), après Dubuat, qu'il faut rapporter l'honneur d'avoir inauguré sérieusement ce genre de recherches. Il se servait pour cela d'un vase cylindrique, dans la paroi verticale duquel était implanté un tube de verre horizontal, et qu'il remplissait du liquide à étudier. Il comparait alors les temps d'écoulement de volumes égaux de ce liquide et de l'eau distillée dans les mêmes conditions.

Il a constaté ainsi que les mélanges d'alcool et d'eau, les dissolutions de sucre, celles de sel marin, l'essence de térébenthine, le vinaigre, coulaient plus lentement que l'eau pure, l'éther et le salpêtre en solution plus rapidement, et il note avec surprise la différence entre ces résultats et ceux auxquels on se serait cru en droit de s'attendre, en songeant à la fluidité diverse des liquides étudiés.

Poiseuille ([2]) est entré beaucoup plus avant dans la voie ouverte par Girard, et il a étudié, à l'aide de son appareil, les rapports des temps d'écoulement de quantités égales de divers liquides. Son résultat le plus important est ce fait

([1]) *Mémoires de l'Institut*, t. I; 1816.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI; 1847.

présenté par l'alcool de composition $C^4H^6O^2 + 6HO$, qui s'écoule plus lentement que tous les autres mélanges alcooliques. Il a en outre soumis à l'expérience de nombreuses solutions salines, le sérum, le sang, diverses eaux minérales, et constaté que certaines substances activent le mouvement de l'eau, que d'autres le retardent, sans qu'on puisse trouver la raison de ces faits, soit dans la densité du liquide, sa capillarité ou sa fluidité, soit dans la solubilité de la substance, son affinité pour l'eau, ou la contraction qu'elle produit lorsqu'elle s'y dissout.

On est donc obligé, en l'absence de toute loi, de se reporter pour chaque cas aux nombres du Mémoire, en ayant soin pourtant de remarquer ceci, c'est que Poiseuille note les temps d'écoulement d'un même volume de chacun des liquides sous une même pression d'eau, sans songer que, si la force motrice est la même dans tous les cas, la masse à mouvoir varie avec la densité des liquides. Sous une apparente uniformité, les résultats qu'il obtient ne sont donc pas comparables. Dans l'écoulement au travers de tubes capillaires, comme dans le cas de l'orifice en mince paroi, le phénomène simple est celui d'un liquide s'écoulant sous l'influence de sa propre pression. C'est ce qui a lieu dans les expériences de Girard, et, pour ramener celles de Poiseuille à ce qu'elles seraient dans ces conditions, il faut ramener les nombres qu'il a observés pour les temps d'écoulement des liquides sous la pression de 1 mètre d'eau à ce qu'il seraient, en vertu de la loi des pressions, sous la pression de 1 mètre de liquide qui s'écoule, ce qu'on peut faire très-facilement en divisant le nombre de secondes donné par Poiseuille par la densité du liquide employé. On modifie ainsi quelques résultats, et, par exemple, quelques substances que Poiseuille indique comme retardant l'écoulement de l'eau présentent la propriété de l'accélérer, lorsqu'on a effectué la correction ci-dessus.

Le travail le plus important après celui de Poiseuille

est celui de Graham [1] qui étend à divers hydrates le fait observé par Poiseuille pour l'hydrate $C^4H^6O^2 + 6HO$. D'après Graham, les hydrates d'acide sulfurique $SO^3 + 2HO$, d'acide acétique $C^4H^4O^4 + 2HO$, d'acide nitrique $AzO^5, 4HO$, d'acide chlorhydrique $HCl + 12HO$, ceux d'acétone $C^6H^6O^2 + 12HO$, d'alcool méthylique $C^2H^4O^2 + 6HO$, se distinguent par leur durée maximum d'écoulement au travers de tubes de verre capillaires, bien que quelques-uns de ces hydrates se forment sans donner lieu à aucune contraction extraordinaire. Il est donc porté à admettre une relation entre la loi d'écoulement des liquides et leur composition chimique. En particulier pour les corps homologues : « La place de chaque substance dans la série semble » pouvoir être assignée aussi nettement d'après son coef- » ficient d'écoulement que par sa volatilité comparative. »

D'un autre côté, dans le travail cité plus haut, M. Hagenbach [2] propose d'affecter à chaque substance un coefficient constant et proportionnel à la durée de son écoulement par un tube de verre capillaire, et il désigne ce coefficient par le mot de *viscosité de la substance* [3].

Nous verrons bientôt ce qu'il faut penser de ces conclusions. Remarquons pour le moment que toutes les déterminations dont je viens de parler n'ont été faites que sur des tubes de verre. Il n'est donc pas sans intérêt de se demander comment se comportent les mêmes substances au travers de diaphragmes poreux.

Je n'ai étudié que ceux faits de charbon et de terre de pipe, et le procédé opératoire consistait simplement à les adapter au tube à bagues décrit plus haut, à remplir ce

---

(1) *Philos. Transac.*, 1861. Trad. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI; 1864.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CIX; 1860.

(3) J'ai moi-même employé la valeur de ce rapport pour définir le mot *viscosité*, mais avec une réserve expresse (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, 4e série, p. 414).

[redacted]



tube du liquide à étudier jusqu'à une hauteur toujours la même, et à noter le temps d'écoulement d'un volume donné de ce liquide sous l'influence de sa propre pression. Le rapport de ce temps à celui que l'on trouve pour l'eau distillée dans les mêmes conditions peut représenter pour chaque liquide la constante dont parlaient tout à l'heure Graham et Hagenbach. Il n'y a, pour avoir ce rapport avec une assez grande précision, qu'une précaution à prendre : c'est, pour le cas où une obstruction ou toute autre cause d'erreur se produirait, d'alterner les expériences, et de ne se considérer comme satisfait que lorsque la première et la dernière de chaque groupe de trois donnent le même nombre.

Voici le tableau qui résume les résultats obtenus. On a inscrit à côté de chaque dissolution le nombre qui représente le rapport des temps d'écoulement de volumes égaux de cette dissolution et de l'eau distillée à la même température. Les colonnes intitulées charbon et terre de pipe se rapportent à mes expériences; dans l'avant-dernière, on a inscrit la valeur du rapport telle qu'elle résulte des nombres donnés par Poiseuille et Graham, après leur avoir fait subir la correction indiquée et relative aux densités. Enfin, dans la dernière colonne, se trouvent quelques nombres déterminés par Schmidt, dans le travail dont il a été parlé plus haut.

[redacted]



| NOM DE LA SUBSTANCE. | POUR 100. | CHARBON. | TERRE de pipe. | VERRE. | MEMBRANES |
|---|---|---|---|---|---|
| Sulfate de potasse... | 10 | 0,84 | 0,94 | " | " |
| | 5 | 0,91 | 0,97 | " | " |
| | 4 | " | " | 0,97 | " |
| | 2 | 0,95 | 0,99 | " | " |
| | 1 | " | " | 0,99 | " |
| Sulfate de soude.... | 5 | 0,83 | 0,96 | " | 1,12 |
| | 4 | " | " | 1,03 | " |
| | 2 | 0,70 | 0,87 | " | " |
| | 1 | 0,70 | 0,75 | 1,01 | " |
| | 0,5 | 0,83 | 0,71 | " | " |
| | 0,1 | " | 0,77 | 2 | " |
| Sulfate d'ammoniaq. | 10 | 0,90 | 1,014 | " | " |
| | 5 | 0,97 | 1,007 | " | " |
| | 4 | " | " | 1,015 | " |
| | 1 | " | " | 1,006 | " |
| Azotate de potasse... | 10 | 0,66 | 0,88 | 0,88 | 1,02 |
| | 5 | 0,77 | 0,92 | " | 1,09 |
| | 1 | " | " | 0,97 | 1,02 |
| Azotate de soude.... | 10 | 0,90 | 0,87 | 0,96 | 1,15 |
| | 5 | 0,91 | 0,90 | " | 1,11 |
| | 2 | 0,93 | 0,90 | " | 1,05 |
| | 1 | " | " | 0,99 | " |
| Azotate d'ammoniaq. | 10 | 0,87 | 0,79 | 0,89 | " |
| | 5 | 0,90 | 0,83 | " | " |
| | 1 | 0,92 | 0,87 | 0,98 | " |
| Azotate de plomb... | 10 | 0,55 | 0,76 | " | " |
| | 4 | 0,62 | " | 0,98 | " |
| | 2 | " | 0,87 | " | " |
| | 1 | 0,77 | 0,90 | 1,00 | " |
| Chlor. de potassium. | 10 | 0,88 | 0,72 | 0,90 | " |
| | 5 | 0,91 | 0,76 | " | " |
| | 1 | " | 0,80 | 0,98 | " |
| Chlorure de sodium. | 10 | 1,00 | 0,87 | 1,07 | 1,14 |
| | 5 | 0,96 | 0,75 | " | 1,11 |
| | 2 | " | 0,71 | " | " |
| | 1 | " | 0,68 | 1,004 | " |
| | 0,5 | " | 0,65 | " | " |
| Chlorure d'ammon. | 10 | 0,75 | 0,70 | 0,93 | " |
| | 5 | 0,77 | 0,75 | 0,98 | " |
| | 2 | 0,90 | 0,79 | 0,99 | " |
| | 1 | " | " | " | " |
| Iodure de potassium. | 10 | 0,80 | 0,72 | 0,87 | " |
| | 5 | 0,84 | 0,75 | " | " |
| | 2 | 0,87 | 0,81 | 0,97 | " |
| Iodure de sodium... | 10 | 0,87 | 0,75 | 0,98 | " |
| | 5 | 0,87 | 0,75 | " | " |
| | 2 | 0,95 | 0,75 | 0,99 | " |
| | 1 | " | 0,77 | " | " |

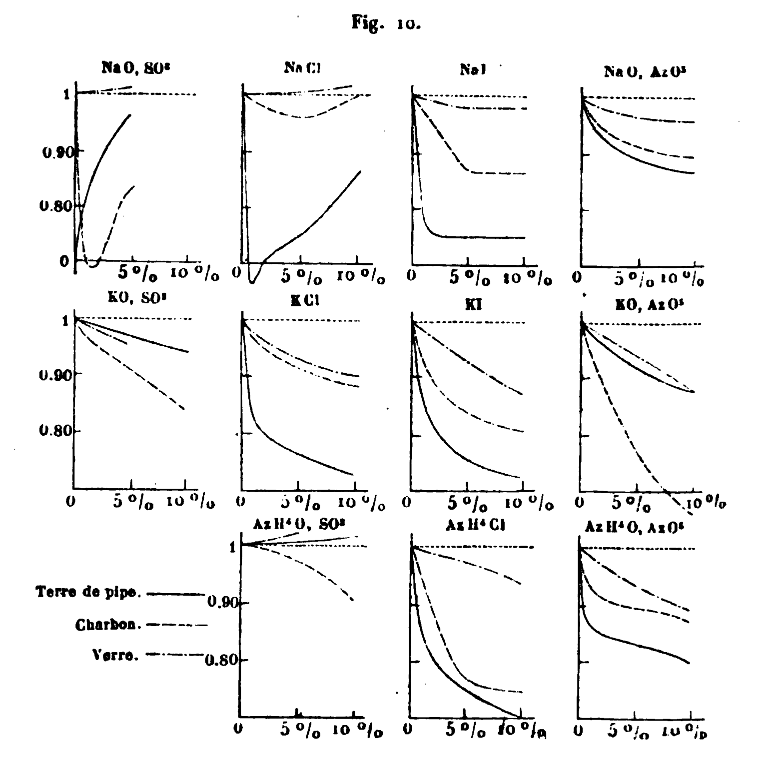
[redacted]



La marche de ces nombres est représentée *figure* 10.

La première remarque à faire sur ce tableau, c'est que les rapports des temps d'écoulement ne sont pas les mêmes au travers de la terre poreuse, du charbon et du verre, bien que, comme nous l'avons démontré, les lois de l'écoulement d'un liquide isolé soient les mêmes partout. On ne peut donc attribuer l'effet observé à ce que la loi de Poiseuille n'est pas constamment applicable, et nous sommes forcés, par suite, d'admettre une véritable influence de la nature de la paroi sur la vitesse d'écoulement d'un liquide.

Fig. 10.




Cette influence est faible, il est vrai, et n'intervient que comme perturbation, ainsi que le témoignent les variations

peu sensibles de grandeur existant entre les divers nombres qui se rapportent à une même dissolution. On peut remarquer de plus que la marche des nombres relatifs aux diverses solutions d'un même sel est à peu près la même pour tous les diaphragmes. Partout, lorsque ces nombres sont plus petits que l'unité, ils croissent ou décroissent à peu près de la même manière. Si, pour une substance poreuse, ils sont plus petits que l'unité et plus grands pour une autre, ils se rapprochent tous de l'unité en sens inverse, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, à mesure que la concentration de la liqueur diminue. Dans certains cas même, comme pour l'iodure de sodium, ils sont presque stationnaires, quoique avec des valeurs différentes, comme si le dénominateur commun qui a servi à les obtenir pour chaque espèce de paroi avait seul varié; en d'autres termes, comme si le temps d'écoulement de l'eau à travers chacune des substances employées avait seul été modifié. Mais le cas général est celui d'une action spéciale exercée par la paroi sur chaque substance, puisque les nombres compris dans chaque colonne verticale ne restent pas proportionnels entre eux, et même quelquefois, ainsi que cela a lieu pour le chlorure de sodium à travers la terre de pipe, il suffit de très-faibles quantités d'une substance en dissolution pour agir d'une façon sensible sur la vitesse de l'écoulement.

Jusqu'ici, cette action de la paroi a passé inaperçue, et les divers auteurs de travaux sur cette matière admettent tous, avec Girard et Poiseuille, que la nature du tube capillaire est sans influence, attendu que le liquide coule dans une gaîne liquide adhérente à la paroi. C'est Poiseuille qui a donné le plus de solidité à cette hypothèse, en montrant [1] que le temps d'écoulement d'un liquide restait le même, que la surface intérieure du tube capillaire fût rugueuse ou polie, nette ou revêtue de cire. Mais cette démons-

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVI; 1843.

[redacted]



tration n'est bien concluante que si l'on admet avec son auteur que le liquide glisse comme une tige de verre solide à l'intérieur du tube, et que le seul frottement appréciable se fait sur la paroi, ce qui n'est pas bien probable, et ce que nous allons démontrer tout à l'heure être faux.

D'ailleurs, en présence des résultats précédents, l'influence de la nature de la surface est indiscutable. La seule base solide de l'hypothèse d'une couche immobile, collée contre la paroi, s'écroule donc, et nous sommes amenés à nous demander si réellement cette couche existe, et, si elle existe, de le prouver.

J'y suis arrivé très-simplement par l'expérience, en me servant d'un de ces petits thermomètres à alcool coloré, qui accompagnent, par exemple, l'alambic Salleron. En maintenant le réservoir de ce thermomètre à une température constante un peu élevée, pendant qu'on refroidit au moyen d'un courant d'eau un point de la tige, on détermine la distillation en ce point d'une portion d'alcool incolore. On attache alors le thermomètre à une ficelle, et, en le faisant tourner modérément comme une fronde, on amène facilement la couche incolore à venir se superposer sans mélange sur la couche colorée. Or, si à ce moment on vient à chauffer le réservoir, on constate que la dilatation ne se fait pas, comme on pourrait le croire, par un transport parallèle des tranches liquides qui occupent la portion capillaire. On voit, au contraire, un jet d'alcool coloré percer, à la façon d'une vrille, la couche incolore, la traverser complétement, malgré l'allongement qu'il subit, et venir s'étaler à la surface.

Il y a donc, collée contre le solide, une couche immobile qui n'est pas déplacée par la force puissante qui dilate le liquide, et la difficulté avec laquelle on lave certains précipités peut faire conclure que cette couche adhérente est quelquefois singulièrement résistante. Mais comme dans ce cas on pourrait arguer d'un certain phénomène chimique

ou d'une certaine constitution du précipité pour repousser cette conclusion, je citerai, comme venant à l'appui de ce que j'avance, un fait qui se rapporte plus directement au sujet de ces recherches, et que l'on rencontre bien souvent dans l'étude des vitesses d'écoulement au travers des substances poreuses. Ainsi je fais, par exemple, passer de l'eau au travers d'un diaphragme de terre de pipe. Je trouve pour le temps de son écoulement, dans deux expériences consécutives, $3^{h}20^{m}$; je remplace l'eau par l'azotate de plomb, qui active l'écoulement, je trouve de même deux fois de suite $2^{h}25^{m}$, puis je remets de l'eau, et je trouve successivement pour temps du passage $2^{h}45^{m}$, $2^{h}55^{m}$, $3^{h}10^{m}$, $3^{h}15^{m}$,.... L'accélération observée à l'origine est évidemment due à ce qui reste de la couche primitive d'azotate de plomb, et il a passé certainement plus de mille fois son volume d'eau avant qu'elle ait entièrement disparu.

Il y a donc, quand un liquide circule dans un espace capillaire, une couche immobile, adhérente à la paroi, et, dès lors, la cause la plus naturelle à laquelle on puisse attribuer les variations dans la vitesse d'écoulement, est une différence possible d'épaisseur de cette couche, différence produite par des variations dans l'action moléculaire qui s'exerce entre la paroi et le liquide.

Mais, s'il en est ainsi, et pour la même raison, les diverses substances qui coulent avec des vitesses différentes au travers du verre ne doivent probablement pas s'étaler sur sa surface en couches également épaisses. Malheureusement, les mesures de cette épaisseur ne sont pas faciles, je n'en connais d'exemple nulle part, et voici quel est le procédé que j'ai employé pour les obtenir d'une façon approximative.

Un tube de verre bien calibré et de rayon connu est disposé horizontalement sur une machine à diviser. On le nettoie d'abord avec le plus grand soin, en y faisant passer

[redacted]



successivement de l'acide sulfurique concentré, de l'eau et de l'air sec débarrassé de poussières, et, sur la fin, légèrement chauffé. Puis on y introduit, par aspiration, une petite colonne du liquide à étudier, que l'on fait avancer de quelques divisions et dont on mesure exactement la longueur.

En aspirant alors, on lui fait parcourir, avec la plus grande lenteur, toute la surface intérieure du tube, jusqu'à une division déterminée; si le tube est parfaitement propre, il se laisse très-bien mouiller. On s'aperçoit très-bien, par contre, quand la colonne liquide est passée sur un point imparfaitement nettoyé, car il se produit, aussitôt après son passage, un bourrelet liquide circulaire, formé par l'eau qui se retire du point où il n'y a pas eu adhérence. On ramène ensuite, du même mouvement lent, la colonne à sa première position. Sa longueur a naturellement diminué; on la mesure de nouveau, et l'on recommence jusqu'à ce qu'on ait obtenu des nombres concordants. Connaissant le rayon intérieur du tube, on peut assez facilement calculer le volume étalé contre les parois, d'où l'on conclut l'épaisseur moyenne. Voici les résultats obtenus pour divers liquides avec un tube de $0^{mm},145$ de rayon.

| | Épaisseurs en millimètres. |
|---|---|
| Eau | 0,00050 |
| Alcool à 50 degrés | 0,00076 |
| Alcool à 90 degrés | 0,00064 |
| $SO^3, HO$ | 0,00213 |
| $SO^3, 2HO$ | 0,00282 |
| $SO^3, 3HO$ | 0,00122 |
| $SO^3, 4HO$ | 0,00085 |
| Glycérine | 0,00488 |
| Huile d'olives | 0,00344 |
| Éther anhydre | 0,00025 |

Les nombres que renferme ce tableau sont tous des

[redacted]



nombres minimum. Ce n'est, en effet, qu'au prix d'une très-grande lenteur dans les mouvements de la colonne que l'on obtient ces épaisseurs. Si on la fait courir trop vite, les tranches liquides n'ont pas le temps de se séparer, et l'épaisseur sur les parois devient beaucoup plus grande. Seulement l'équilibre est impossible lorsque le repos est arrivé, et il se produit sur toute la longueur du tube une série de petites bulles de liquide. Il est évident que des effets de même ordre doivent survenir quand un liquide circule dans un tube capillaire sous une pression assez grande pour que la vitesse des filets liquides soit sensible; l'épaisseur des tranches liquides qui glissent les unes sur les autres n'est donc pas constante, et voilà une perturbation sur laquelle je n'insiste pas plus longtemps, mais dont le calcul n'a pas jusqu'ici tenu compte.

Mais admettons qu'elle n'existe pas, et prenons les nombres tels qu'ils sont: on voit que l'épaisseur des couches que forment les liquides divers sur une même paroi de verre sont différentes, et l'on peut même remarquer qu'elles sont plus grandes pour les liquides qui coulent le plus lentement, bien qu'il n'y ait pas proportionnalité exacte. On pouvait s'y attendre, les deux phénomènes dépendant l'un comme l'autre, quoique dans une mesure inégale, de la facilité avec laquelle les molécules liquides glissent les unes sur les autres.

Quoi qu'il en soit, avec ces épaisseurs, et en admettant leur invariabilité, on voit que l'influence de la couche immobile, insensible dans le cas des tubes capillaires ordinaires, doit apparaître dans le cas des espaces capillaires suffisamment ténus. C'est ce qu'il est facile de montrer par l'expérience, par exemple pour l'acide sulfurique, dont la couche adhérente au solide est bien plus épaisse que celle de l'eau. J'ai pris pour cela une pipette Salleron, bien desséchée, dans laquelle j'ai introduit de l'acide à 2 équivalents d'eau $SO^3, 2HO$, et je l'y ai laissé séjourner quelque

[redacted]



temps avec une très-faible ouverture de l'obturateur, de façon que toute la surface se mouillât bien. J'ouvre ensuite brusquement, pour laisser échapper tout ce qui a pu tomber au fond et chasser les bulles d'air qui se reforment toujours au contact de l'acide et du verre, et dont la présence dans la portion capillaire produirait une obstruction. Puis je referme et j'ouvre de nouveau imperceptiblement. Dans une expérience, il ne s'est écoulé en vingt-quatre heures que $\frac{1}{10}$ de centimètre cube d'acide. Je l'ai alors remplacé par de l'eau, lavant bien la pipette et lui laissant la même ouverture. Il s'est écoulé alors 1 centimètre cube d'eau en une heure et demie. Cela donnerait, pour le rapport des temps d'écoulement, le nombre 240 au lieu du nombre 15 trouvé plus haut.

Avec l'huile et la glycérine, les phénomènes sont les mêmes qu'avec l'acide sulfurique ; avec l'alcool, ils sont en sens inverse de celui qu'on pourrait s'attendre à leur trouver ; mais nous verrons tout à l'heure que l'effet est dû à la difficulté avec laquelle le verre, mouillé d'alcool ou d'eau, se laisse mouiller par l'eau ou l'alcool.

En résumé donc, nous arrivons à cette conclusion : c'est que, pour de certaines ouvertures capillaires, l'épaisseur variable des couches liquides peut influencer les vitesses d'écoulement, et même, en poussant la conclusion jusqu'au bout, qu'un même tube peut être fermé pour un liquide et ouvert pour un autre.

Il n'est malheureusement pas facile de répéter pour la terre poreuse et le charbon l'expérience que nous venons de faire sur le verre, mais l'analogie nous permet d'étendre à ces deux corps les conclusions auxquelles nous venons d'aboutir, et, dès lors, les faibles différences que nous avons constatées dans les vitesses d'écoulement d'un même liquide à travers des corps différents pourront être attribuées à des différences dans les épaisseurs des couches liquides adhérentes aux parois.

[redacted]



Il y a un moyen de rendre cette conclusion plus certaine, c'est de montrer que les caractères généraux des phénomènes d'adhésion moléculaire se retrouvent dans les phénomènes d'écoulement; mais il faut, pour cela, faire l'étude des premiers. Je dirai à leur sujet ce que j'ai dit à propos des lois de la filtration des liquides dans les espaces capillaires : c'est que leur histoire, abordée en détail dans une foule de Mémoires, n'est écrite nulle part d'une façon synthétique. Dans le but de lui donner ce caractère, je vais les examiner à nouveau, en m'appropriant les résultats déjà connus lorsque j'en rencontrerai se pliant à la forme de mon exposé, en les retrouvant quelquefois par un autre moyen, lorsque les conditions dans lesquelles ils ont été observés s'éloignent trop de celles dans lesquelles je me place. Je ferai voir ensuite les relations qui les unissent aux phénomènes que nous venons d'étudier.

---

## PHÉNOMÈNES D'ADHÉSION MOLÉCULAIRE.

Les phénomènes d'adhésion moléculaire se produisent toutes les fois qu'un certain nombre de corps solides, liquides ou gazeux, sans action chimique les uns sur les autres, se trouvent en présence. Il peut arriver, il est vrai, mais cela est très-rare, qu'ils n'éprouvent dans ces conditions aucun changement de forme ou de constitution; le cas le plus général est celui où, par suite de leurs actions mutuelles, un état nouveau se produit dans le système, les gaz se dissolvant dans les liquides ou les solides, les liquides mouillant ou imprégnant plus ou moins profondément les solides, ceux-ci à leur tour se dissolvant plus ou moins dans le milieu environnant. Mais pour apporter tout de suite quelque méthode dans ce sujet compliqué, nous nous placerons d'abord dans le cas le plus simple, celui où trois corps seulement sont en présence, et où se produisent dans

les matières mises en contact des changements de composition que peut mettre en évidence l'analyse chimique.

On reconnaît, dans cet énoncé, l'ensemble de phénomènes désignés d'ordinaire par le nom de phénomènes d'absorption, et qui se produisent si fréquemment quand on met en contact avec une dissolution saline une matière poreuse comme le charbon. Ces faits ont été remarqués depuis longtemps. C'est M. Chevreul qui a le premier [1] appelé l'attention sur eux, en montrant le rôle important qu'ils pouvaient jouer dans certaines circonstances. Ils ont été depuis étudiés dans une foule de Mémoires. Tout le monde a, par exemple, présents à l'esprit les classiques travaux de Graham, sur l'absorption complète par le charbon des sels des métaux lourds et vénéneux, tels que le cuivre, le plomb et le mercure.

Pour pouvoir soumettre ces phénomènes d'absorption à une étude méthodique, il faut opérer sur des substances exerçant l'une sur l'autre une action moins intense que dans les expériences de Graham : j'ai choisi pour cela le noir animal ou le charbon, d'un côté, et les solutions de sulfate d'ammoniaque, de l'autre, à cause du pouvoir absorbant si sensible des premiers corps et de la facilité avec laquelle les procédés de M. Boussingault permettent de doser de très-faibles quantités d'ammoniaque.

La dissolution saline, renfermant par litre 2 grammes de sulfate d'ammoniaque pur et cristallisé, était mise dans un flacon fermé en contact avec le noir animal. Après un temps variable, le mélange était jeté sur un filtre, et l'on cherchait dans la liqueur filtrée, après s'être assuré qu'elle était parfaitement neutre, ce qu'elle renfermait d'ammoniaque, et par suite, de sel ammoniacal.

---

[1] *Mémoires du Muséum*, t. XIII, p. 166.

[redacted]



*Étude des phénomènes d'absorption.*

J'ai d'abord cherché quelle influence pouvait avoir sur l'intensité de l'absorption produite la quantité des matières en présence. Dans ce but, j'ai mélangé, avec 50 centimètres cubes de la liqueur de sulfate d'ammoniaque renfermant 100 milligrammes de ce sel, 5, 10 et 20 grammes de noir, et au bout du même temps j'ai cherché ce qui restait de sel en solution dans le liquide. Voici, en milligrammes, ce que j'en ai trouvé :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Avec | 5 gr noir | il restait au bout de | 24 heures..... | 90 mill |
| | 5 | » | » ..... | 90 |
| | 5 | » | » ..... | 90 |
| | 10 | » | » ..... | 81 |
| | 10 | » | » ..... | 81 |
| | 20 | » | » ..... | 73 |
| | 20 | » | » ..... | 73 |

La concordance de ces diverses expériences, faites à la même température et dans les mêmes conditions, montre avec quelle régularité le phénomène se produit, et l'on voit en outre que la quantité de sel absorbé croît moins rapidement que la quantité de la substance absorbante. Pour celle-ci, en effet, la progression est 1.2.4. Pour l'autre, elle est 1 — 1,9 — 2,7.

Inversement, si, laissant constante la quantité de noir, on diminue la quantité de dissolution saline mise en présence, on observe une absorption d'autant plus sensible qu'il y a moins de liquide. Ainsi, en mettant en contact avec 5 grammes de noir animal pendant soixante-douze heures

| | | | |
|---|---|---|---|
| 50 cc | liqueur de sulfate d'ammoniaque, il reste... | 89 mill | de sel. |
| 25 | » » ... | 83 | » |

[redacted]



Mais, encore cette fois, l'absorption n'est pas inversement proportionnelle à la quantité de liquide.

Tout se passe donc comme si l'eau cédait d'abord facilement son sel au noir, puis le lui disputait lorsque la dilution atteint un certain degré, de telle façon qu'il s'établit dans chaque cas un état d'équilibre dépendant de la quantité des matières en présence [1].

Imaginons maintenant que, séparant la couche liquide qui ne cède plus de son sel au noir dans l'une quelconque des expériences précédentes, nous la mettions en contact avec du noir animal neuf, non encore imprégné de sel, il va naturellement se produire une absorption nouvelle, et un certain état d'équilibre s'établira, qui sera de nouveau rompu si nous faisons subir au liquide surnageant un nouveau traitement semblable au premier. Il résulte de ce raisonnement que, si au lieu d'opérer comme ci-dessus, par mélange du liquide et du noir, nous forçons la même quantité de liquide à traverser la même quantité de noir placée soit dans un tube cylindrique, soit dans un entonnoir, l'absorption sera plus complète que tout à l'heure. En effet, en supposant ce noir divisé en couches parallèles, la première de ces couches produira une absorption, et l'état d'équilibre dont nous avons tout à l'heure constaté l'existence s'établira. Mais le mouvement ne s'arrêtera pas là : le liquide qui a laissé dans la première couche de noir une portion de son sel arrivera à la seconde, où elle en laissera de nouveau, en même temps qu'elle sera remplacée dans la première couche par une nouvelle portion de solution qui,

(1) La levûre jouit de la même propriété absorbante que le noir animal. 40 grammes de levûre, mis en contact pendant soixante-douze heures avec 75 centimètres cubes liqueur de sulfate d'ammoniaque renfermant 150 milligrammes de sel, en absorbent 38 milligrammes, sur lesquels des lavages à froid en enlèvent 21 milligrammes. Le reste ne peut être enlevé que par des lavages à chaud. La levûre agit là comme corps pulvérulent ; ce qui le prouve, c'est qu'elle donne le même effet après avoir été tuée par ébullition dans l'eau.

étant plus riche que la première, pourra y subir une nouvelle absorption. Il se produira là quelque chose d'analogue à ce que l'on connaît dans l'industrie sous le nom d'épuisement méthodique, à ce qu'on a observé si souvent dans la clarification des sirops de sucre, et au bout de quelque temps on pourra avoir dans le liquide qui imprègne la colonne de noir tous les degrés de concentration, depuis la couche inférieure qui pourra être de l'eau pure, jusqu'à la couche supérieure formée de la liqueur à sulfate d'ammoniaque non encore modifiée.

L'expérience démontre très-nettement la justesse de cette conclusion. Voici, par exemple, les résultats que l'on obtient en faisant traverser d'une façon continue par la liqueur de sulfate d'ammoniaque un entonnoir renfermant 25 grammes environ de charbon de bois bien tassé. La première colonne du tableau suivant indique le volume de la prise d'essai, dans laquelle on a déterminé la quantité de sel; la deuxième colonne, la teneur en milligrammes de chaque centimètre cube du liquide recueilli. On se rappelle que chaque centimètre cube du liquide initial en renferme 2 milligrammes.

| VOLUME de la prise. | TENEUR. | VOLUME de la prise. | TENEUR. |
|---|---|---|---|
| cc | mg | cc | mg |
| 7 | 0,36 | 30 | 1,84 |
| 15 | 0,40 | 30 | 1,90 |
| 10 | 0,85 | 30 | 1,96 |
| 13 | 1,25 | 30 | 1,92 |
| 23 | 1,44 | 30 | 1,95 |
| 26 | 1,60 | 30 | 1,92 |
| 30 | 1,74 | 30 | 1,97 |
| 30 | 1,84 | 30 | 1,97 |
| 30 | 1,74 | 30 | 1,99 |

On voit que les premières portions de liquide qui passent

[redacted]



sont très-appauvries en sel, puis que la concentration du liquide qui s'écoule augmente peu à peu jusqu'à celle du liquide primitif, dont on se rapproche indéfiniment. Les irrégularités trouvées tiennent à des variations de température.

Si nous envisageons maintenant la colonne de noir telle qu'elle était après la dernière prise, nous pouvons remarquer qu'elle était humectée, du haut en bas, d'un liquide de même composition que le liquide qu'on versait à la surface, et qu'elle avait, en outre, absorbé et immobilisé tout le sel qui manquait dans les diverses prises faites jusqu'à ce moment-là. Or, cette quantité de sel est en rapport avec le degré de concentration du liquide qui baigne le noir, et par suite du liquide initial. Si l'on avait mis, d'un autre côté, en présence la même quantité de charbon et de dissolution que dans l'expérience précédente, seulement en opérant par mélange, après l'absorption, la concentration du liquide eût été plus faible et, par suite encore, la quantité du sel absorbé. Il résulte donc de là ce que nous disions tout à l'heure : qu'en opérant par filtration au travers d'une couche de la substance poreuse on obtient une absorption plus forte avec les mêmes quantités de matière qu'en opérant par mélange.

Supposons maintenant que, la colonne de charbon étant ainsi constituée et l'équilibre établi, nous versions à sa partie supérieure de nouveau liquide. S'il est de même concentration que l'ancien, il filtrera purement et simplement.

S'il est plus concentré que le liquide initial, il y aura rupture d'équilibre au profit du charbon, qui absorbera une nouvelle portion des sels dissous. S'il est au contraire moins concentré, ou si c'est de l'eau pure, il y aura encore rupture d'équilibre, mais au profit du liquide nouveau qui enlèvera au charbon le sel que celui-ci avait condensé.

Voici, par exemple, la teneur en sel des diverses couches

qui s'écoulent du filtre à charbon de bois, constitué tel que l'avaient laissé les expériences précédentes, lorsqu'on l'arrose avec de l'eau pure. La construction du tableau est la même que tout à l'heure.

| VOLUME de la prise. | TENEUR. | VOLUME de la prise. | TENEUR. |
|---|---|---|---|
| cc 15 | mg 1,96 | cc 30 | mg 0,17 |
| 30 | 0,90 | 30 | 0,15 |
| 30 | 0,36 | 30 | 0,10 |
| 30 | 0,24 | | |

On voit que ce qui coule d'abord est presque uniquement la liqueur initiale, puis le sel est emprunté au charbon, et finalement les dernières portions passent presque pures. Mais on retrouve en sens inverse le même phénomène que précédemment, et s'il est difficile d'enlever à l'eau les dernières traces de sel en dissolution au moyen du charbon, il l'est encore plus d'enlever au charbon les dernières traces de sel au moyen de l'eau. Un lavage longuement continué ne suffit pas pour cela. Ainsi, dans l'expérience précédente, en lavant le charbon employé à grande eau et en jetant le tout sur un filtre, on ne retrouve dans toute cette eau que $\frac{18}{100}$ de milligrammes de sulfate. Celui qui reste dans le charbon ne peut être enlevé que par l'eau bouillante, qui en retire encore $2^{mg},08$.

On reconnaît ici les faits publiés par M. Schlœsing [1], à propos de l'analyse des sels contenus dans les terres arables, ceux que M. Brustlein [2] a observés dans l'étude de l'absorption de l'ammoniaque par l'humus. Il a trouvé, comme on sait, que l'absorption produite par la terre vé-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.*

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI; 1859.

[redacted]



gétale sur l'ammoniaque variait avec la force de la dissolution, le temps du contact, la quantité de terre et de liquide mis en présence. La terre arable agit dans ce cas comme le charbon dans mes expériences, comme le font l'argile, le carbonate de fer, le sable quartzeux, en général, toutes les substances réduites en poudre fine, et ce phénomène n'a rien de chimique, ainsi que le montrent tous les faits précédents.

On observe les mêmes phénomènes lorsqu'on fait passer sur un corps poreux, en couche épaisse, un mélange de deux liquides. Wagenmann ([1]) a vu le premier, je crois, qu'en faisant filtrer au travers du sable quartzeux de l'alcool de pommes de terre, il passait d'abord de l'eau, puis de l'eau alcoolisée, mais sans huile essentielle, puis le mélange intact. Quincke ([2]) annonce avoir obtenu un résultat de même nature, mais de sens inverse, en faisant passer de l'eau alcoolisée à travers un vase de terre poreuse, préalablement mouillé avec de l'eau distillée. Il trouve ainsi que les premières portions de liquide qui s'écoule sous pression, et celui qui reste à la fin de l'expérience dans le vase, sont plus étendues que le mélange initial, effet peu surprenant, à cause du mélange avec l'eau qui humectait le vase. Son expérience consiste tout entière dans l'existence de deux portions de liquide, obtenues par filtration, et moins denses que le liquide primitif. Encore, à leur sujet, serais-je disposé à admettre qu'il est survenu quelque cause d'erreur. L'épaisseur de la couche poreuse traversée paraît, en effet, trop faible pour avoir pu produire des différences de composition comme celles qu'il indique (29 à 45 degrés). En tout cas, en essayant de répéter son expérience, je n'y ai pas réussi. Il semble pourtant que le phénomène, plus connu de réputation que de fait, dû à Sommering, de concentra-

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. XXIV, p. 600.
([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CX, p. 60.

tion de l'alcool dans une vessie par évaporation, vienne contredire l'objection que je fais aux résultats de M. Quincke; mais un travail inédit de M. Maillot prouve que l'observation de Sommering a été incomplète et que le phénomène est en réalité plus complexe qu'il ne le paraît.

Voulant voir cependant s'il y avait parallélisme entre les phénomènes produits par les mélanges d'alcool et d'eau et ceux que présente le sulfate d'ammoniaque en solution, j'ai fait passer sur une longue colonne de charbon, occupant une hauteur de 50 centimètres, sous un poids de 90 grammes, de l'alcool à 95 degrés. La filtration en est très-longue et ce n'est qu'au bout de douze heures que l'on recueille du liquide. On le recoit dans un flacon à densité qui, aussitôt plein, est amené à température constante et pesé. Voici quelle a été la marche des densités des diverses portions du liquide recueilli. La température était de 9 degrés.

Le flacon à densité, plein du mélange initial, pesait $5^{gr},500$. Rempli avec les prises successives du liquide filtré, il a pesé successivement $5^{gr},465$, — $5^{gr},472$, — $5^{gr},495$, — $5^{gr},500$, $5^{gr},500$, — $5^{gr},512$, — $5^{gr},500$.

On voit que les premières portions d'alcool qui passent sont plus concentrées que celui dont on se sert; mais la différence est faible et décroît peu à peu jusqu'à zéro. Puis vient une portion moins concentrée, puis de nouveau le mélange initial. Ces couches de densité différente, et que nous recueillons ici séparément, eussent été plus rapprochées et confondues si l'épaisseur du charbon traversé eût été moins grande. En effet, avec un tube renfermant 60 grammes de charbon, sous une épaisseur de 25 centimètres seulement, je trouve avec le même alcool à 95 degrés, de densité 0,8195 à 9 degrés, les densités suivantes pour les deux premières prises : 0,8150 et 0,8220. Ici la couche plus alcoolique a été suivie immédiatement d'une couche plus aqueuse. Avec une couche de 12 centimètres

[redacted]



de charbon et le même alcool, on n'aperçoit plus de différence entre les diverses portions des liquides recueillis.

Ces résultats rendent plus difficile à admettre celui de M. Quincke, mais ils sont ou paraissent en désaccord avec ceux de Wagenmann. Il est facile de reconnaître que la différence n'est qu'apparente, et tient au degré de concentration des alcools employés. Si, en effet, à travers ce même tube, renfermant 30 grammes de charbon sous une hauteur de 12 centimètres, et qui tout à l'heure ne donnait rien avec l'alcool à 95 degrés, on fait passer des alcools de plus en plus concentrés, voici ce que l'on trouve pour densités des prises successives que l'on fait sur chacun d'eux :

| | ALCOOL A | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 degrés. | 30 degrés. | 45 degrés. | 60 degrés. | 75 degrés. | 90 degrés. |
| Densité du liquide initial | 0,9864 | 0,9715 | 0,9536 | 0,9197 | 0,8884 | 0,8232 |
| *Id.* de la 1re prise... | 0,9939 | 0,9797 | 0,9626 | 0,9243 | 0,8884 | 0,8232 |
| *Id.* de la 2e prise.... | 0,9885 | 0,9748 | 0,9551 | 0,9207 | 0,8906 | 0,8239 |

Les titres alcooliques inscrits en tête des colonnes ne sont qu'approximatifs, les densités ont été prises à zéro et reportées à l'eau à $0° = 1$. On voit que l'effet produit par le charbon est différent, suivant le titre alcoolique, et que, pour la nature et l'épaisseur de substance poreuse employée, l'absorption produite décroît à mesure que le titre alcoolique augmente, jusqu'à l'alcool à 75 et 90 degrés, qui passe sans concentration ni dilution. Les effets seraient plus sensibles s'il était possible de doser sûrement l'alcool dans des volumes de liquide plus faibles que ceux que j'étais obligé d'employer. On remarque, en effet, en observant de près ce qui se passe, que chaque goutte de liqueur qui vient perler à l'extrémité de la colonne de charbon a

une densité différente de celles qui la précèdent et la suivent, et qu'elle s'étale à la surface ou tombe en formant des stries à travers le liquide déjà recueilli.

Il résulte donc des faits précédents que les phénomènes produits par la filtration sur les corps poreux des liquides alcooliques sont du même ordre que ceux que nous a présentés la solution de sulfate d'ammoniaque.

Mais il n'est même pas nécessaire de prendre comme substance absorbante un corps solide, et les mêmes faits peuvent être observés quand on met en contact des liquides et des liquides, ou des liquides et des gaz. Sur ce dernier point, il me suffira de rappeler que les phénomènes de dissolution des gaz dans les liquides, lorsqu'il n'y a pas action chimique, sont des faits de même ordre que ceux que nous venons d'étudier. Il se produit encore, dans ce cas, un état d'équilibre, réglé par des lois bien connues, qui dépend du volume du liquide, de la composition, de la pression des gaz en présence et de leur coefficient de solubilité; mais qui peut être troublé si l'on augmente ou si l'on diminue le volume du liquide, si l'on fait disparaître l'un des gaz, ce qui revient à augmenter la pression de ceux qui restent, si l'on diminue cette pression, ce qui revient, au point de vue physique, à un mélange avec un gaz nouveau. La ressemblance est donc complète. Seulement il y a, pour le cas des gaz, des lois régulières qui doivent probablement exister pour les cas des solides et des liquides, mais qui ne sont pas encore découvertes.

Quant aux actions analogues exercées entre liquides et liquides, il est facile d'en donner des exemples. Dans un tube gradué, j'introduis 10 centimètres cubes d'alcool à 40 degrés, renfermant par conséquent 4 centimètres cubes d'alcool absolu et $5^{cc}$, 2 d'alcool amylique du commerce. Le mélange de ces trois liquides, agité, se sépare en deux couches : l'une à la partie inférieure en volume de $6^{cc}$,5, renfermant de l'eau très-peu alcoolisée, l'autre en volume

[redacted]



de $8^{cc},7$ formé d'alcool amylique qui a dissous et entraîné avec lui la plus grande partie de l'alcool primitivement contenu dans l'eau.

De nouvelles agitations ne changent rien à cette distribution et l'alcool s'est partagé entre l'eau et l'alcool amylique comme le sulfate d'ammoniaque entre l'eau et le charbon. Ajoutons maintenant de l'eau, nous allons rompre l'équilibre au profit de ce liquide, qui va peu à peu enlever l'alcool ordinaire à l'alcool amylique. En effet, par des additions successives de 1 centimètre cube d'eau, la couche amylique de $8^{cc},7$ se réduit successivement à $8^{cc},2$, $7^{cc},7$, $7^{cc},4$, $6^{cc},8$, $6^{cc},6$,..., et ainsi de suite, en diminuant de plus en plus, mais aussi de plus en plus lentement, de telle sorte que, lorsqu'on a ajouté 15 centimètres cubes d'eau, on trouve à la surface 5 centimètres cubes d'alcool amylique pur, qui a cédé à l'eau tout son alcool. La perte observée est due à ce qu'une portion s'en est dissoute dans le liquide alcoolique.

De même on peut enlever, par l'action de l'huile d'olives, l'alcool amylique à son mélange avec l'alcool ordinaire. Tous ces faits sont évidemment du même ordre et rappellent ceux bien connus des chimistes et si souvent observés, tels, par exemple, que l'action du sulfure de carbone ou du chloroforme sur une solution aqueuse d'iode. Seulement ici l'action produite est trop intense pour qu'on puisse en étudier facilement la nature intime ou les conditions, et il vaut mieux se servir pour cela des dissolutions de liquides inertes proposées plus haut.

### *Phénomènes de coloration et de teinture.*

Les phénomènes que nous venons d'étudier peuvent être présentés sous une autre forme qui en rend les résultats plus sensibles, lorsqu'on emploie le papier blanc à filtrer ordinaire comme substance poreuse. Il n'est pas de chi-

miste qui n'ait remarqué qu'en mettant un liquide acide, par exemple de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, sur un papier de tournesol, il se formait une tache rouge, bordée sur tout son pourtour par un cercle restant bleu où le liquide pénètre, mais sans entraîner avec lui d'acide. Ce fait ne dépend pas, ainsi qu'on le suppose quelquefois, d'une combinaison produite entre l'acide et la matière colorante. M. Schœnbein [1] a en effet montré que l'on arrivait au même résultat en humectant d'abord le papier avec la dissolution acide, et promenant ensuite sur la tache faite un pinceau mouillé avec de la teinture de tournesol. En dehors de la tache rouge qui se forme, existe encore un liséré qui reste bleu. M. Schœnbein a du reste constaté cette inégale distribution dans le papier des substances dont on l'imbibe pour divers corps, tels que les acides, les bases, un certain nombre de sels, et surtout les matières colorantes. Après lui, M. Goppelsrœder [2] a étudié les mêmes phénomènes et profité de l'inégale extension de diverses matières colorantes, pour les mettre en évidence lorsqu'elles sont mélangées.

Il est très-facile de montrer que ces faits sont analogues à ceux que nous avons étudiés jusqu'ici. Le meilleur procédé pour cela consiste à prendre une feuille de papier à filtrer aussi homogène que possible, par exemple de papier Berzélius, et à y laisser tomber, en la maintenant horizontale, une goutte du liquide à étudier, qu'il vaut mieux choisir coloré, pour la commodité et la netteté de l'expérience. On remarque tout d'abord que si quelques liquides donnent des taches colorées entourées d'un liséré d'eau, ainsi que cela a lieu pour l'acide sulfurique sur le papier de tournesol, il y en a d'autres qui donnent une tache uniforme. L'alun de chrome, le protochlorure de fer un peu

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXIV, p. 275.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXV; 1862.

[redacted]



concentré, le sulfate de cuivre ammoniacal, l'encre sont dans ce dernier cas ; l'hypermanganate de potasse, la teinture de tournesol, la teinture d'iode, le sulfate d'indigo, l'orseille en solution alcoolique, le vin sont dans le premier. Nous nous occuperons d'abord de cette catégorie de substances.

Les deux cercles concentriques qu'elles forment, et dont l'intérieur est seul coloré, sont, lorsque le papier est bien homogène, d'une remarquable netteté, et chose à laquelle on pouvait s'attendre, en songeant à la régularité d'allures que nous avons eu occasion de constater en cette sorte de phénomènes, il y a, quel que soit le diamètre de la tache, un rapport constant entre le diamètre des deux cercles concentriques d'eau et de matière colorante. On mesure simplement ces diamètres en appliquant sur la tache un double décimètre divisé en millimètres. Quant à leur rapport, il dépend évidemment de la nature du papier et de la substance employée. Voici ceux que présente une dissolution étendue d'hypermanganate de potasse sur le papier à filtre ordinaire et le papier Berzélius.

| | PAPIER A FILTRE ORDINAIRE. | | | PAPIER BERZÉLIUS. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | DIAMÈTRE | | | DIAMÈTRE | | |
| | du cercle extérieur. | du cercle intérieur. | RAPPORT. | du cercle extérieur. | du cercle intérieur. | RAPPORT. |
| | mg | mg | | mg | mg | |
| 1 | 22 | 16,5 | 0,75 | 20,5 | 17,0 | 0,83 |
| 2 | 25 | 18,5 | 0,74 | 26,0 | 21,5 | 0,82 |
| 3 | 26 | 19,0 | 0,73 | 27,0 | 22,0 | 0,82 |
| 4 | 25 | 18,5 | 0,74 | 28,5 | 23,5 | 0,82 |
| 5 | 35 | 26,0 | 0,74 | 34,5 | 27,5 | 0,79(1) |
| 6 | 45 | 33,0 | 0,73 | 38,5 | 32,5 | 0,84 |

(1) Cette tache était irrégulière de contour.

Le rapport est donc constant pour un même papier, mais variable d'un papier à l'autre. Voyons maintenant comment il dépend de la concentration de la dissolution employée.

Imaginons pour cela que nous ajoutions à la dissolution d'hypermanganate employée autant d'eau qu'elle en renferme déjà, et que nous fassions des taches sur le papier avec la nouvelle liqueur. Si l'action des fibres du papier sur la matière colorante reste la même, la tache rose sera aussi foncée en couleur que dans les expériences précédentes, son diamètre restera le même, et le rapport considéré diminuera environ de moitié. Si, au contraire, l'action du liquide est prédominante, la tache rose sera moins colorée, et le rapport restera le même. L'expérience prouve qu'il devient, avec le papier Berzélius, voisin du nombre 0,66, et cette valeur, intermédiaire entre celles où nous conduisaient nos hypothèses extrêmes, prouve qu'encore dans ce cas, comme dans le cas du sulfate d'ammoniaque, la pâte du papier et l'eau se sont disputé le sel, et que, en étendant la liqueur, on a rendu l'absorption plus difficile.

C'est ainsi que certains bains de matières colorantes ne cèdent plus de couleur aux tissus que l'on y plonge, lorsqu'ils sont arrivés à un certain degré de dilution, et cependant les phénomènes de teinture, surtout en couleur bon teint, mettent en jeu des attractions autrement puissantes que celle du papier pour l'hypermanganate de potasse. Mais ils sont évidemment de même nature, seulement ils occupent, dans l'ordre d'intensité, une des extrémités de l'échelle dont nous étudions les degrés intermédiaires, l'autre extrémité étant occupée par les liquides qui, déposés sur le papier, y produisent une tache uniforme sans cercles concentriques.

Cependant, en y regardant de près avec cette espèce de substance, par exemple avec les solutions de perchlorure de fer, on s'aperçoit, surtout si l'on se sert de dissolutions

[redacted]



peu concentrées, que l'homogénéité n'est qu'apparente et qu'en réalité la matière colorante, au lieu de se condenser au centre de la tache comme l'hypermanganate de potasse, se condense au contraire sur les bords, où l'on remarque un liséré plus foncé que le reste. Avec le cyanure rouge, le phénomène est d'une grande netteté; avec le perchlorure de fer, quand il n'apparaît pas, il suffit d'exposer quelques instants la tache aux vapeurs du sulfhydrate d'ammoniaque pour voir se former autour d'elle un anneau plus fortement coloré ([1]).

La seule manière logique, et d'accord avec les faits précédents, d'expliquer ce fait, est d'admettre que la pâte du papier a à son tour plus d'affinité pour l'eau que pour la matière dissoute, et que celle-ci doit se déposer surtout aux bords de la tache, lorsque le dissolvant, peu à peu absorbé, commence à lui manquer ([2]).

---

([1]) Tous ces phénomènes sont très-dignes d'étude. Nous avons vu que M. Goppelsrœder les avait fait servir à la séparation physique de substances mélangées. Il n'est pas douteux qu'il ne puisse aussi s'y produire des décompositions chimiques des composés très-instables. Du moins on constate dans la plupart de ces taches, mêmes celles qui sembleraient devoir être les plus homogènes, une variété de couches concentriques, de couleur et de largeur diverses, se reproduisant dans le même ordre avec la plus grande régularité, et dont l'existence est incompatible avec l'idée de la simplicité du phénomène. Tel est le cas lorsqu'on fait une tache avec une solution de potasse étendue sur du papier imbibé de perchlorure de fer et qu'on expose le tout aux vapeurs du sulfhydrate d'ammoniaque. Quelquefois les phénomènes chimiques ainsi produits dans la pâte du papier prennent un aspect singulier. Lorsque, par exemple, sur un papier imbibé d'une solution de perchlorure de fer on verse une goutte d'une dissolution de cyanure rouge moyennement concentrée, au centre se forme un pâté bleu foncé, entouré d'un cercle faiblement coloré, puis vient une zone bleue déchiquetée sur ses bords, d'où s'élancent dans tous les sens des bandes déployées en éventail et d'un bleu vif; au delà une tache blanche, et enfin le cercle formé par le perchlorure chassé. L'ensemble imite la coloration de certains pétales dont l'onglet serait au centre de la tache.

([2]) Le papier, plongé dans une dissolution de sel marin, absorbe plus d'eau que de sel. Mouillé avec une goutte de ce liquide, il laisserait ce sel aller à la périphérie de la tache.

Ce qui confirme cette manière de voir, c'est la façon dont les feuilles de papier imbibées d'une solution d'hypermanganate de potasse ou de perchlorure de fer, ou, en général, de deux substances d'action différente, se comportent lorsqu'on y projette une goutte d'eau.

Avec le papier imbibé de perchlorure, la tache d'eau s'étend, repoussant autour d'elle la matière qui imprègne le papier, et avec une telle énergie, que le centre de la tache devient blanc et que les réactifs n'y accusent que la présence d'une très-faible trace de sel. Sur les bords, au contraire, la coloration est très-foncée sur une zone, et l'ensemble figure une disposition inverse de celle de l'hypermanganate de potasse, le cercle intérieur étant blanc, et le cercle périphérique coloré.

En faisant, au contraire, une tache d'eau sur du papier récemment imbibé d'hypermanganate de potasse, la coloration rouge ne disparaît pas tout entière au point touché, la tache s'étend seulement un peu. L'eau chasse donc moins facilement ce sel que le perchlorure de son union avec le papier, ce qui ne veut pas dire pourtant que cette union ne soit pas stable et ne puisse résister à l'action d'un autre liquide, par exemple de l'alcool. La question est uniquement une question de plus ou de moins d'adhésion des substances mises en contact les unes avec les autres.

Du même ordre sont les phénomènes que M. Chevreul (1) a constatés sur la laine, la soie et le coton qui, dans certaines dissolutions, absorbent tantôt plus du sel dissous que de l'eau, tantôt plus d'eau que du sel dissous, tantôt laisse la dissolution telle quelle. Pour compléter la ressemblance, il faut en effet remarquer que le papier, mis en contact avec une matière colorante qui forme sur lui une tache colorée avec liséré d'eau, doit décolorer cette solution. Ainsi

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI; 1853.

[redacted]



le vin forme sur le papier une tache rouge, à bords incolores; réciproquement le papier décolore le vin. 40 grammes de papier à filtrer, mis en contact avec 200 centimètres cubes de vin rouge, en amènent la teinte du n° 13 au n° 7 de la gamme chromatique violet rouge de M. Chevreul. De plus le vin est moins acide après l'opération qu'avant.

En résumé, on voit que les phénomènes de coloration du papier sont régis par les mêmes lois que les phénomènes d'absorption.

*Relations entre les phénomènes d'absorption et les perturbations des lois générales de l'écoulement linéaire des liquides.*

Maintenant que nous connaissons, au moins dans leurs traits essentiels, les phénomènes d'absorption moléculaire, demandons-nous quels sont leurs points de contact avec les phénomènes d'écoulement des liquides dans les tubes capillaires, et comment ils peuvent influer sur eux.

Les phénomènes d'adhésion moléculaire peuvent se réduire à ceci : lorsque plusieurs substances différentes sont en présence, elles se groupent suivant certaines lois, en systèmes en équilibre, mais en équilibre instable, pouvant être amené à changer et à prendre une forme différente par diverses causes, même les plus légères en apparence, ainsi que nous allons le constater tout à l'heure.

Dans les écoulements d'un liquide hétérogène par un tube capillaire, il y a au moins trois substances en présence : la matière du tube, l'eau et le corps en dissolution. Nous savons, par suite, que dans le cas le plus général se produira au contact du liquide et du solide une couche d'épaisseur et de composition déterminées, dépendant de la nature des corps employés. Il est évident que, soit par suite de l'épaisseur, soit par suite de la composition différente de cette couche, vont s'introduire de petites variations dans la loi de l'écoulement.

[redacted]



C'est ce qu'un exemple un peu grossier peut montrer avec netteté. On sait que le verre s'humecte d'eau plus facilement que d'huile. Une lame de verre mouillée d'huile, et recouverte ensuite d'une mince couche d'eau, se débarrasse presque complétement de son huile. Inversement, l'huile ne mouille pas une surface de verre déjà mouillée d'eau. Il se produit entre ces deux corps des phénomènes de même nature que ceux que M. Chevreul ([1]) a constatés entre l'eau, l'huile d'un côté, et le kaolin ou l'argile de l'autre. Il est donc bien certain que si une surface de verre est mise en contact avec un mélange d'eau ou d'huile, par exemple une émulsion, cette surface se recouvrira d'eau, et si elle appartient à un tube capillaire, comme l'épaisseur de la couche d'eau est moindre que celle d'huile, le mouvement sera accéléré. J'ai montré en effet dans un Mémoire ([2]) que lorsqu'on fait passer dans un tube capillaire de l'huile et des émulsions grossières de bile et d'huile, on observe les faits suivants:

| | m s |
|---|---|
| Un certain volume d'huile coulait en............ | 140.00 |
| Un mélange de 20 de bile de bœuf et 80 d'huile en | 23.00 |
| L'eau pure en...... ...................... | 10.10 |

L'accélération produite par la présence d'une faible quantité de bile est donc très-sensible; il en serait de même pour les mélanges d'huile et d'alcool.

Avec les solutions salines, l'action de la couche qui tapisse la paroi est beaucoup plus délicate et plus difficile à mettre en évidence, la composition de cette couche n'étant plus aussi nettement distincte de celle du reste du liquide. Mais nous avons des preuves d'une autre nature.

Nous avons vu, p. 373, l'eau filtrer plus rapidement à travers un diaphragme de terre poreuse qui venait de servir

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, p. 981.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 433.

à l'écoulement d'une solution d'azotate de plomb, qui elle-même coule plus rapidement que l'eau. Or, la terre poreuse absorbe facilement les sels de ce métal. De même, le chlorhydrate d'ammoniaque en solution accélère l'écoulement de l'eau à travers le charbon, et si l'on fait passer à diverses reprises de l'eau et une dissolution à 10 pour 100 de ce sel par un diaphragme de cette substance, on trouve, en suivant l'ordre indiqué, les temps d'écoulement suivants :

| Eau | Eau | Dissol. saline | Eau | Eau | Eau | Eau |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3ᵐ | 3ᵐ | 2ᵐ.10ˢ | 2ᵐ.20ˢ | 2ᵐ.30ˢ | 2ᵐ.45ˢ | 2ᵐ.55ˢ |

De même encore que tout à l'heure, le charbon absorbe le chlorhydrate d'ammoniaque en solution. L'accélération observée dans le mouvement de l'eau quand celui-ci arrive après le sel, ne peut donc s'expliquer que par la présence, sur la paroi du tube capillaire, d'une petite couche de sel obstinément retenue, puisque 60 centimètres cubes de liquide avaient déjà traversé le diaphragme sans qu'elle eût été éliminée. Or, si de faibles traces de sel produisent un phénomène aussi sensible, l'action de la couche adhérente à la paroi ne peut être révoquée en doute.

Cette persistance que met le liquide qui imprègne le diaphragme poreux à ne pas céder tout de suite la place à un nouveau liquide est une cause d'erreur sans cesse présente dans les lois de l'écoulement, et dont on ne se met à l'abri qu'en alternant, comme je l'ai dit plus haut, les expériences, et en attendant, chaque fois qu'on remplace un liquide par un autre, que l'imbibition soit bien effectuée. Il n'est pas nécessaire en effet, pour que les phénomènes que nous venons de constater d'une façon si nette pour l'azotate de plomb et le chlorhydrate d'ammoniaque interviennent dans les expériences de filtration capillaire, qu'il y ait absorption de la matière solide du tube pour le sel en solution dans l'eau. On peut admettre que l'action exercée sur la

couche adhérente est de même nature que sur la matière dissoute, d'après ce que nous avons vu plus haut, et dès lors tout liquide qui succédera à un autre glissera pendant quelque temps dans une gaîne liquide formée par le premier. Quelquefois cette gaîne est éliminée tout de suite, quelquefois elle résiste et ne se laisse déplacer qu'avec quelque difficulté.

Ainsi il est facile de montrer que le verre mouillé d'eau dans lequel on met de l'alcool ne s'en imbibe pas tout de suite. La couche liquide qui le baigne, ayant une tension superficielle plus grande que celle du liquide qui vient à son contact, se contracte sur elle-même comme une lame de caoutchouc qui se brise; un bourrelet se forme à sa partie inférieure, qui remonte peu à peu et qui, lorsqu'il est devenu suffisamment épais, laisse échapper des gouttelettes qui retombent en obéissant aux lois de la pesanteur et en glissant évidemment sur une couche liquide différant d'elles-mêmes. C'est là le phénomène connu sous le nom de phénomène des *larmes*, de *grimpement* de l'alcool, le même que celui par lequel s'annonce l'arrivée de l'alcool dans une distillation. Inversement, le verre mouillé d'alcool ne s'en détache pas facilement pour s'imbiber d'eau, et pendant quelque temps ce dernier liquide glisse sur lui comme sur une substance huileuse. Si l'on remplit d'alcool un verre à expérience sec, qu'on le vide, qu'on le remplisse ensuite d'eau que l'on jette immédiatement, on constate par le même phénomène des larmes que la couche primitive n'a nullement cédé la place malgré sa densité plus faible à l'eau qu'on a ajoutée. Les phénomènes de grimpement sont les mêmes avec l'éther, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'éther acétique, le camphre, etc.; partout ils ont la même explication et conduisent aux mêmes conclusions relativement à la persistance dans l'adhérence des couches fluides.

Cette circonstance explique un fait que l'on rencontre

[redacted]



assez fréquemment dans l'étude de l'écoulement des liquides: il arrive souvent que, lorsqu'on étudie comparativement deux substances, par exemple l'eau et l'alcool, on observe qu'après un écoulement d'alcool l'eau s'écoule plus rapidement qu'elle ne le faisait avant. C'est que l'imbibition se fait peu à peu, que, cependant, la couche qui tapisse les parois n'est ni celle qui correspond à l'eau ni celle qui correspond à l'alcool, et cette circonstance suffit pour expliquer cette irrégularité, qui ne s'observe jamais, d'ailleurs, qu'au commencement du mouvement, et pour des tubes de très-petit diamètre, ou pour les diaphragmes très-fins.

Après avoir ainsi établi les relations qui existent entre les deux catégories de phénomènes étudiés dans ce travail, cherchons si les circonstances qui influent sur l'absorption influent aussi et de la même manière sur les lois de l'écoulement des liquides. Nous allons trouver dans cette étude de nouvelles causes de rapprochement.

Considérons d'abord l'action du temps. M. Chevreul a le premier fait voir, dans le travail cité plus haut, que l'absorption était d'autant plus complète que la durée du contact des substances était plus longue. Voici quelques expériences, en relation avec celles de ce travail, et qui démontrent le même fait.

50 centimètres cubes de dissolution de sulfate d'ammoniaque mise en contact avec 5 grammes de noir en perdent, au bout de 4 heures, 7 milligrammes sur les 100 qu'ils renferment; au bout de 24 heures il y a 9 milligrammes d'absorbés, et 11 au bout de 72 heures.

La même expérience avec 10 grammes de noir donne une absorption de 27 milligrammes en 24 heures, de 29 en 72 heures, de 34 au bout de 9 jours, de 50 au bout de 2 ans, et dans cette dernière expérience le noir était tout gonflé et perdait difficilement son eau.

Parallèlement à ces phénomènes, lorsqu'on fait écouler

pendant longtemps de l'eau à travers des diaphragmes très-fins, tels qu'une plaque de charbon de bois ordinaire taillée perpendiculairement aux fibres, on constate une augmentation presque indéfinie du temps d'écoulement de quantités égales de liquide. Dans une expérience, ces temps ont été successivement de 15 minutes, 46 minutes, $1^h\ 3'$, $1^h\ 59'$, $2^h\ 50'$, $3^h\ 30'$, et ainsi de suite jusqu'à 15 heures, après quoi j'ai interrompu l'expérience.

C'est précisément cette circonstance qui m'a empêché de me servir de charbon de bois comme diaphragme poreux. Ce phénomène est d'ailleurs général pour les espaces capillaires très-ténus. M. Quincke l'a rencontré dans un travail où il étudie les courants électriques qui se produisent lorsque les liquides circulent ainsi sous forte pression dans les corps poreux (¹); seulement il lui attribue une origine invraisemblable, l'obstruction produite par les matières que le courant enlève à de certaines places pour les apporter à d'autres; il est bien plus naturel de le rapporter à l'immobilisation au contact de la paroi d'une couche liquide de plus en plus épaisse. Cette explication est d'accord avec le fait remarqué plus haut, que du noir laissé longtemps en contact avec l'eau se gonfle beaucoup plus et cède plus difficilement le liquide qui l'humecte qu'il ne le fait après un court contact.

L'action de la température est encore de même sens sur les phénomènes d'absorption et d'écoulement. Elle rend l'absorption moins complète. Ainsi 5 grammes de charbon en contact avec 75 centimètres cubes de la liqueur de sulfate d'ammoniaque en absorbent en 24 heures 32 milligrammes à 22 degrés et 34 à 5 degrés; en 5 jours, 45 milligrammes à 22 degrés et 48 à 5 degrés. On sait de plus qu'à la température d'ébullition l'absorption ne se produit plus pour ce sel, bien que pour d'autres cas elle soit encore sen-

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CX.

[redacted]



sible, ainsi que le prouve la difficulté avec laquelle on lave certains précipités, même à l'eau bouillante.

De même, dans les expériences de Girard, toute différence entre les temps d'écoulement des divers liquides ou solutions de sel disparaît au fur et à mesure que la température augmente. Le frottement intérieur y décroît par suite de la moindre attraction des molécules, entre elles d'abord, avec la paroi ensuite.

Enfin le dernier caractère commun à ces deux ordres de faits est la faible quantité de matière qui suffit dans certaines circonstances pour les modifier très-sensiblement, et le caractère d'instabilité qui résulte de ce fait. Les exemples en sont aussi nombreux que frappants dans les phénomènes d'adhésion moléculaire. Je citerai seulement les eaux tenant en suspension des solides très-ténus, tels que de l'argile, qui passent sans clarification à travers tous les filtres, et que quelques millièmes d'alun, ou même, suivant M. Schlœsing, des proportions encore plus faibles de chlorures alcalino-terreux précipitent avec la plus grande rapidité. Parallèlement à ce fait, nous avons l'exemple d'une accélération notable produite dans le mouvement de l'eau, dans un diaphragme de terre poreuse, par la présence de $\frac{1}{1000}$ de sel marin, et je me suis assuré que $\frac{1}{10000}$ produisent encore un effet sensible. Rappelons encore les phénomènes d'accélération produits par des quantités tellement faibles de sel ammoniac ou de nitrate de plomb, qu'il serait impossible de les doser exactement, et que si l'on ne savait pas leur existence on ne saurait comment s'expliquer le phénomène observé.

Aussi les phénomènes d'absorption et d'écoulement présentent-ils toujours une certaine instabilité. Il arrive qu'à un moment donné, et sans cause apparente, on ne peut plus retrouver un fait déjà souvent observé, et qu'on y réussit si l'on change un peu les conditions de l'expérience ou les matières dont on se sert. Le noir animal absorbe

régulièrement d'ordinaire le sulfate d'ammoniaque. Il m'est arrivé d'en trouver des portions qui ne jouissaient plus de cette propriété, d'autres qui la possédaient à un degré exagéré. De même, j'ai rencontré un diaphragme de charbon qui me donnait les nombres 0,54, 1 et 1,8 pour rapports des temps d'écoulement de quantités égales de nitrate de potasse à 10 pour 100 d'eau et d'alcool à 50 degrés, au lieu des nombres 0,66, 1 et 2,6 que je trouvais partout ailleurs avec du charbon identique en apparence. C'est très-probablement à des actions de même nature, se produisant par suite de différence dans la nature des verres employés ou dans l'état de leur surface, qu'il faut attribuer la non-identité des nombres obtenus pour les rapports des temps d'écoulement de diverses substances par des observateurs soigneux, tels que Poiseuille et Graham.

En présence de tous ces faits, on ne se refusera pas, je l'espère, à admettre que les lois de l'écoulement linéaire des liquides dans les tubes ou les espaces capillaires sont troublées par des actions de même ordre que celles qui produisent les absorptions, et que la paroi sur laquelle se fait l'écoulement ne joue pas un rôle inerte, mais qu'elle se tapisse d'une couche de liquide plus ou moins épaisse, de composition plus ou moins différente de celle du liquide dont on se sert, et que c'est à cette couche qu'est due l'influence perturbatrice.

Je ferai voir, dans un autre travail, de nouvelles conséquences qui résultent de ce fait. Je me contente de faire remarquer en terminant que si l'on veut bien admettre qu'une substance poreuse quelconque, introduite dans un liquide complexe ou, ce qui revient au même, mouillée sur ses deux faces par deux liquides différents, s'imbibe d'un liquide à l'exclusion d'un autre ou même de préférence à cet autre, les phénomènes d'endosmose et d'exosmose ne sont plus que des cas particuliers des phénomènes de diffusion.

---

[redacted]



# RECHERCHES SUR LA TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR M. DE COPPET.

---

## DEUXIÈME MÉMOIRE.

### VII. — *Constitution chimique de quelques dissolutions salines, d'après les expériences sur leur congélation et leur maximum de densité.*

J'appliquerai maintenant à l'étude de la constitution de quelques dissolutions la méthode qui a été développée au § V [1].

Pour l'abaissement du maximum, j'ai employé les données numériques du Mémoire de Despretz [2]; celles sur l'abaissement du point de congélation sont empruntées en partie à Despretz [3] et à M. Rüdorff [4], et sont en partie les résultats de mes propres expériences. J'ai pu utiliser aussi quelques données de M. Fr. Rossetti sur le maximum de densité des dissolutions de chlorure de sodium [5].

Dorénavant, les notations auront la signification suivante :

M, $M_1$, $M_2$, $M_3$,..., poids de sel anhydre, ou supposé combiné avec 1, 2, 3,... atomes d'eau, dissous dans 100 parties d'eau. On calcule ces quantités, lorsque cela est nécessaire, à l'aide de la formule (1) du § V.

C, abaissement du point de congélation au-dessous de zéro C.

---

(1) *Voir* mon premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 366.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXX, p. 49.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. V, p. 19.

(4) *Poggend. Ann.*, t. CXIV, p. 63; t. CXVI, p. 55.

(5) *Atti del reale Istituto Veneto*, t. XIII, serie terza, p. 1419 (1868).

[redacted]



$t$, température du maximum de densité. Pour l'eau pure, j'ai admis $t = +4°,0$ C.

D, abaissement de $t$ au-dessous de $+4°,0$.

A, poids atomique du sel anhydre.

$h$, *coefficient d'abaissement*, c'est-à-dire abaissement produit par l'unité de poids de sel dissous dans 100 parties d'eau.

H, *abaissement atomique*, c'est-à-dire abaissement produit par *un atome*. H est égal à $h$ multiplié par le poids atomique du sel.

$h$ et H, suivant qu'ils se rapporteront au point de congélation ou au maximum de densité, se distingueront par les indices $(c)$ et $(d)$ écrits comme exposants; les indices 1, 2, 3,..., écrits au bas des lettres $h$ et H indiqueront le nombre d'atomes d'eau avec lesquels le sel est supposé combiné. Ainsi, $h^{(c)}$ et $H^{(c)}$ désigneront le coefficient d'abaissement et l'abaissement atomique du point de congélation, pour un sel anhydre; $h_2^{(d)}$ et $H_2^{(d)}$ le coefficient d'abaissement et l'abaissement atomique du maximum, pour un hydrate à 2 atomes d'eau, etc.

Toutes les indications thermométriques seront en degrés centigrades.

La disposition des tableaux contenant les résultats des diverses expériences sera partout la même :

Les colonnes M, $M_1$, $M_2$, $M_3$,... contiendront les données sur la concentration des dissolutions. Lorsque les dissolutions se trouveront être *sursaturées* à la température de leur congélation, ou à celle de leur maximum de densité, les valeurs de M seront marquées d'un *astérisque*.

La colonne C contiendra les abaissements du point de congélation.

Les colonnes $t$ et D contiendront les températures du maximum de densité, et les abaissements de ces températures au-dessous de $+4°,0$.

[redacted]



Les colonnes $\frac{C}{M}, \frac{C}{M_1}, \frac{C}{M_2}, \ldots, \frac{D}{M}, \frac{D}{M_1}, \frac{D}{M_2}, \ldots,$ contiendront les valeurs de ces rapports, et feront reconnaître quels sont les hydrates pour lesquels il y a proportionnalité et jusqu'à quel point cette proportionnalité existe.

La colonne $\rho$ contiendra les valeurs de $r$ fournies par la formule (III, 1) en remplaçant $M'_n$, $M''_n$ par les deux valeurs de M, $M_1$, $M_2, \ldots$, qui sont réunies, dans les tableaux, en accolades, et en remplaçant $C'$, $C''$ par les deux valeurs correspondantes de C ou de D. Ainsi, dans le tableau V (qui contient les résultats des expériences sur la température de congélation des dissolutions de bromure de sodium) on trouvera $\rho = 3,2$, ce qui est la valeur fournie par la formule (III, 1) en posant $M'_n = 6,42$, $M''_n = 12,00$, $C' = 2,2$ et $C'' = 4,25$. Si, pour une même valeur de M, il y a deux ou plusieurs valeurs de C ou de D (dans le même tableau), c'est toujours la moyenne de ces valeurs qui servira au calcul de $\rho$.

Je passe maintenant au détail des expériences.

*Chlorure, bromure et iodure de potassium.*

Les chlorure, bromure et iodure de potassium cristallisent de leur dissolution aqueuse sans eau d'hydratation, même au-dessous de zéro. Si ces trois sels peuvent préexister en dissolution sans subir de décomposition proprement dite, on doit donc s'attendre à ce que ce soit à l'état anhydre. C'est, en effet, ce qu'indiquent les résultats des expériences sur l'abaissement du point de congélation (tableaux I, II, III et IV).

**Tableau I** (Rüdorff).
*Chlorure de potassium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0°,45 | 0,450 |
| 2 | 0,9 | 0,450 |
| 4 | 1,8 | 0,450 |
| 6 | 2,65 | 0,442 |
| 8 | 3,55 | 0,443 |
| 10 | 4,4 | 0,440 |
| 12 | 5,35 | 0,446 |
| Moyenne... | | 0,446 |

**Tableau II.**
*Chlorure de potassium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 6,37 | 2°,85 | 0,447 |
| " | 2,9 | 0,455 |
| 10,6 | 4,8 | 0,453 |
| 12,74 | 5,85 | 0 459 |
| 16,94 | 7,75 | 0,458 |
| 21,23 | 9,7 | 0,457 |
| " | 9,7 | 0,457 |
| 25,48* | 11,5 | 0,451 |
| Moyenne... | | 0,455 |

**Tableau III** (Rüdorff).
*Bromure de potassium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 4,74 | 1°,4 | 0,295 |
| 11,16 | 3,25 | 0,291 |
| 19,82 | 5,75 | 0,290 |
| 31,10 | 9,0 | 2,290 |
| Moyenne... | | 0,292 |

**Tableau IV** (Rüdorff).
*Iodure de potassium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 3,76 | 0°,8 | 0,213 |
| 10,34 | 2,2 | 0,212 |
| 26,24 | 5,55 | 0,211 |
| 58,15 | 12,25 | 0,211 |
| Moyenne... | | 0,212 |

J'ai trouvé que la dissolution M = 25,48 de chlorure de potassium (tableau II) était sursaturée à la température de sa congélation. Aussitôt que la glace a commencé à se former, le thermomètre s'est élevé de — 12 degrés environ à — 11°,5, où il est resté immobile pendant une minute. Il s'est alors précipité du sel, et le thermomètre s'est de nouveau élevé lentement. L'expérience répétée avec la même dissolution a donné le même résultat.

[redacted]



On voit que, pour les chlorure, bromure et iodure de potassium, le rapport $\frac{C}{M}$ peut être considéré comme constant, car les différences observées rentrent dans la limite des erreurs d'expériences.

Pour le chlorure de potassium KCl, $h^{(c)} = 0,446$ d'après le tableau I, et $h^{(c)} = 0,455$ d'après le tableau II; en moyenne $h^{(c)} = 0,451$. En multipliant $h^{(c)}$ par le poids atomique $(A = 74,6)$, on obtient l'abaissement atomique

$$H^{(c)} = 0,451 \times 74,6 = 33,6.$$

Pour le bromure de potassium KBr, $h^{(c)} = 0,292$ (tableau III), d'où $(A = 119,1)$

$$H^{(c)} = 0,292 \times 119,1 = 34,8.$$

Pour l'iodure de potassium KI, $h^{(c)} = 0,212$ (tableau IV), d'où $(A = 166,0)$

$$H^{(c)} = 0,212 \times 166,0 = 35,2.$$

Ces trois abaissements atomiques sont, comme on voit, à peu près égaux; en d'autres termes, *un nombre égal d'atomes de chlorure, de bromure ou d'iodure de potassium dissous dans* 100 *parties d'eau, abaisse le point de congélation de l'eau d'un même nombre de degrés, ou à peu près* (1). $H^{(c)}$ paraît augmenter lentement avec le poids atomique de la combinaison.

*Bromure et iodure de sodium.*

Les bromure et iodure de sodium cristallisent à la température ordinaire avec 2 atomes d'eau, NaBr, $2H^2O$ et NaI, $2H^2O$. D'après Mitscherlich, le bromure de sodium

(1) Il est surprenant que cette relation ait échappé à M. Rüdorff.

*anhydre* ne cristallise de la dissolution aqueuse qu'au-dessus de + 30 degrés, et l'iodure de sodium anhydre seulement au-dessus de + 40 degrés.

**Tableau V** (Rüdorff).

*Bromure de sodium.*

| $\rho$ | M | $M_1$ | $M_4$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_1}$ | $\frac{C}{M_4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3,82 | 5,94 | 6,668 | 1°,25 | 0,327 | 0,210 | 0,187 |
| 3,2 | 6,42 | 10,13 | 11,420 | 2,2 | 0,349 | 0,217 | 0,192 |
| | 12,00 | 19,52 | 22,255 | 4,25 | 0,354 | 0,218 | 0,191 |
| 2,9 | 26,31 | 46,52 | 54,755 | 10,1 | 0,384 | 0,217 | 0,185 |
| | | | | | Moyenne... | 0,216 | 0,189 |

**Tableau VI** (Rüdorff).

*Iodure de sodium.*

| $\rho$ | M | $M_1$ | $M_4$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_1}$ | $\frac{C}{M_4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3,74 | 5,16 | 5,629 | 0°,85 | 0,227 | 0,165 | 0,151 |
| 4,9 | 8,08 | 11,32 | 12,441 | 1,9 | 0,235 | 0,168 | 0,152 |
| 3,3 | 17,08 | 24,76 | 27,535 | 4,26 | 0,248 | 0,172 | 0,154 |
| | 36,06 | 56,37 | 64,538 | 9,75 | 0,270 | 0,173 | 0,151 |
| | | | | | Moyenne... | 0,170 | 0,152 |

D'après les expériences de M. Rüdorff (tableaux V et VI), je crois que les dissolutions de ces sels contiennent, à la température de leur congélation, les hydrates NaBr, $3H^2O$ et NaI, $3H^2O$. M. Rüdorff a considéré le rapport $\frac{C}{M_4}$ comme sensiblement constant, et il a admis, pour les sels en dissolution, les formules NaBr, $4H^2O$ et NaI, $4H^2O$. Mais on voit que les valeurs de $\rho$ les plus dignes de confiance,

[redacted]



celles déduites des valeurs plus élevées de M et de C, se rapprochent plus de 3 que de 4, et le rapport $\frac{C}{M_3}$ est plus constant que le rapport $\frac{C}{M_4}$. Ceci est moins évident pour l'iodure que pour le bromure; car, pour l'iodure, seulement la dernière valeur de $\rho$ se rapproche de 3, et le rapport $\frac{C}{M_3}$ est un peu croissant. Peut-être que, dans les dissolutions moins concentrées, il se trouve une certaine proportion d'un autre hydrate.

A l'état solide, on ne connaît pas d'hydrate de bromure ou d'iodure de sodium à 3 ou 4 atomes d'eau, mais, parmi les sels appartenant au même groupe, l'iodure de lithium cristallise avec 3 atomes d'eau (Rammelsberg).

Pour NaBr, $3H^2O$, $h_3^{(c)} = 0,216$ (tableau V), d'où, en multipliant par le poids atomique $(A + 18r = 157)$,

$$H_3^{(c)} = 0,216 \times 157 = 33,9.$$

Pour NaI, $3H^2O$, $h_3^{(c)} = 0,170$ (tableau VI), d'où $(A + 18r = 203,9)$,

$$H_3^{(c)} = 0,170 \times 203,9 = 34,7.$$

On voit que *les abaissements atomiques du point de congélation pour les hydrates à trois atomes d'eau des bromure et iodure de sodium sont non-seulement à peu près égaux entre eux, mais encore diffèrent très-peu des abaissements atomiques pour les chlorure, bromure et iodure de potassium*. De même que pour les sels de potassium, l'abaissement atomique, pour les sels de sodium, *paraît augmenter*, *mais très-peu*, *avec le poids atomique*.

Nous avons vu que, d'après la théorie du § V, lorsqu'un sel peut préexister en dissolution à deux états différents d'hydratation, l'abaissement atomique de l'hydrate supérieur doit être plus grand que l'abaissement atomique de

l'hydrate inférieur, ou peut-être lui est égal. D'après ce qui précède, il est très-probable que *les abaissements atomiques du point de congélation, qui correspondent aux différents hydrates d'un même sel, sont à peu près égaux entre eux;* l'abaissement atomique augmente un peu, probablement, mais très-peu, avec le nombre d'atomes d'eau d'hydratation.

### *Chlorure de sodium.*

On sait que le chlorure de sodium cristallise ordinairement sans eau d'hydratation, mais qu'il se sépare de sa dissolution refroidie au-dessous de zéro, en cristaux clinorhombiques à 2 atomes d'eau, isomorphes avec $NaBr, 2H^2O$ et $NaI, 2H^2O$. D'après Mitscherlich, le chlorure de sodium hydraté ne se formerait que vers — 8 à — 10 degrés. Il y a longtemps cependant (en 1836), que M. Ehrenberg (1) et M. Frankenheim (2) ont montré que l'hydrate $NaCl, 2H^2O$ peut aussi se former à la température ordinaire, à + 15 degrés et au-dessus.

Les résultats des expériences sur l'abaissement du point de congélation de la dissolution de chlorure de sodium sont résumés dans les tableaux VII, VIII et IX; ceux sur l'abaissement du maximum de densité, dans les tableaux X et XI (3).

(1) *Poggend. Ann.*, t. XXXVI, p. 227.
(2) *Poggend. Ann.*, t. XXXVII, p. 637.
(3) Les données de Despretz sur la concentration des dissolutions (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXX, p. 49), expriment la proportion de sel pour 997,45 d'eau; je les ai calculées à nouveau pour leur faire exprimer la proportion de sel pour 100 d'eau.

[redacted]



**Tableau VII** (Despretz).

*Chlorure de sodium.*

| $p$ | M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|---|
| | 0,62 | 0°,36 | 0,581 |
| | 1,24 | 0,71 | 0,573 |
| | 2,48 | 1,41 | 0,570 |
| | 3,71 | 2,12 | 0,571 |
| 2,3 | 7,43 | 4,34 | 0,584 |
| | 14,85 | 9,20 | 0,620 |

**Tableau VIII** (Rüdorff).

*Chlorure de sodium.*

| $p$ | M | $M_1$ (¹) | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | " | 0°,6 | 0,600 | " |
| | 2 | " | 1,2 | 0,600 | " |
| | 4 | " | 2,4 | 0,600 | " |
| | 6 | " | 3,6 | 0,600 | " |
| | 8 | " | 4,8 | 0,600 | " |
| | 12 | " | 7,2 | 0,600 | " |
| | 14 | " | 8,4 | 0,600 | " |
| 2,4 | 15 | 26,70 | 9,2 | 0,613 | 0,345 |
| | 16 | 28,67 | 9,9 | 0,619 | 0,345 |
| | 17 | 30,67 | 10,6 | 0,623 | 0,346 |
| | 18 | 32,70 | 11,4 | 0,633 | 0,349 |
| | 19 | 34,76 | 12,1 | 0,637 | 0,348 |
| | 20 | 36,84 | 12,8 | 0,640 | 0,347 |

(¹) Par suite de quelque petite erreur de calcul, M. Rüdorff a indiqué dans son Mémoire (*Poggend. Ann.*, t. CXIV, p. 77) des valeurs de $M_1$ un peu trop élevées.

**Tableau IX.**

*Chlorure de sodium.*

| $p$ | M | $M_1$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,0 | 5 | 8,33 | 2°,9 | 0,580 | 0,348 |
| 3,3 | 10 | 17,31 | 6,1 | 0,610 | 0,354 |
| 2,8 | 15 | 26,69 | 9,7 | 0,647 | 0,363 |
|  | 17,5 | 31,68 | 11,45 | 0,654 | 0,361 |
| 2,5 | 20 | 36,85 | 13,6 | 0,680 | 0,369 |
|  | 21,87 | 40,82 | 15,05 | 0,688 | 0,369 |
|  | 29,16 | 57,40 | 21,4 | 0,734 | 0,373 |
|  | 31,24* | 62,48 | 23,6 | 0,755 | 0,378 |

J'ai trouvé que la dissolution M = 31,24 (tableau IX) était sursaturée à la température de sa congélation [1].

M. Rüdorff a conclu de ses expériences sur l'abaissement du point de congélation (tableau VIII) que, jusqu'à —9 degrés environ (point de congélation de la dissolution M = 14 à 15), le chlorure de sodium préexiste en dissolution à l'état anhydre; mais que, au-dessous de —9 degrés, il s'y trouve combiné avec 2 atomes d'eau d'hydratation. A l'appui de cette hypothèse, M. Rüdorff rappelle l'existence, à l'état solide, de l'hydrate $NaCl, 2H^2O$, et insiste sur l'observation de Mitscherlich, d'après laquelle ce serait précisément vers —8 à —10 degrés que cet hydrate se formerait.

S'il se produisait, vers —9 degrés, un changement brusque dans la constitution du chlorure de sodium en dissolution, de la manière que le suppose M. Rüdorff, le rapport $\frac{C}{M}$ serait constant pour $M < 14$, et le rapport $\frac{C}{M_1}$ constant pour $M > 14$. Les données du tableau VIII satis-

(1) Déjà Blagden a observé que la dissolution de chlorure de sodium, refroidie au-dessous de zéro, peut se sursaturer.

[redacted]



font, en effet, à cette condition, mais non celles du tableau IX. Il faudrait, en outre, que pour toutes les dissolutions dont la température du maximum de densité est supérieure à — 9 degrés le rapport $\frac{D}{M}$ fût constant, et le rapport $\frac{D}{M_2}$ devrait l'être pour celles dont la température du maximum est inférieure à — 9 degrés. Or, les tableaux X et XI font voir que non-seulement le rapport $\frac{D}{M}$ croît d'une manière continue, mais aussi le rapport $\frac{D}{M_2}$, et cela depuis les plus petites jusqu'aux plus grandes valeurs de M. En outre, ainsi que je l'ai déjà rappelé, les recherches de MM. Ehrenberg et Frankenheim ont montré que l'hydrate $NaCl, 2H^2O$ ne se forme pas seulement vers — 9 degrés, mais aussi à des températures de beaucoup supérieures.

Interprétés suivant les principes développés §§ IV et V, les résultats consignés dans les tableaux VII à XI indiquent que la dissolution de chlorure de sodium contient probablement (à la température de sa congélation et de son maximum) un *mélange* soit de sel anhydre et de sel hydraté, soit de deux hydrates. La dissolution, même peu concentrée, doit contenir un mélange, car, pour elle comme pour la dissolution concentrée, $\frac{D}{M}$ croît avec M. Si donc $\frac{C}{M}$ est sensiblement constant jusque vers $M = 14$, cela tient, je crois, à ce qu'il existe entre les coefficients $\alpha'$ et $\alpha''$ une relation voisine de celle exprimée par l'équation (VII), (§ V).

Les valeurs de $\rho$ (tableau VII à XI) sont, comme on voit, très-différentes les unes des autres. Les expériences sur les abaissements du point de congélation et du maximum nous apprennent donc seulement que, dans la dissolution de chlorure de sodium, ce sel se trouve probablement à

2 degrés d'hydratation, mais on ne peut en déduire la composition de ces hydrates. L'hypothèse la plus vraisemblable que l'on puisse faire à cet égard est que la dissolution contient les hydrates $NaCl, 2H^2O$ (connu à l'état solide), et $NaCl, 3H^2O$ (correspondant à $LiI, 3H^2O$, et aux hydrates à 3 atomes d'eau qui, d'après les expériences sur la congélation, préexistent dans les dissolutions des bromure et iodure de sodium).

Pour $M = 31,24$ (tableau IX), $n = 0$, $r = 3$ (par hypothèse), et $A = 58,5$ (poids atomique de NaCl), la formule (V) donne [1] :

$$H_3^{(c)} \gtreqless 0,755 \times 58,5 - \frac{18 \times 3 \times 23,6}{100},$$

ou, en effectuant les calculs,

$$H_3^{(c)} \gtreqless 31,4.$$

En comparant entre eux les chiffres des colonnes $\frac{C}{M}$ (tableaux VII, VIII et IX), on voit que, pour $M = 6$, on peut admettre $\frac{C}{M} \lesseqgtr 0,600$ [2]; d'après la formule (VI), on a donc, puisque $s = 2$ (par hypothèse),

$$H_2^{(c)} \lesseqgtr 0,600 \times 58,5 - \frac{18 \times 2 \times 3,6}{100},$$

(1) Comparez ce qui a été dit à la fin du paragraphe V, sur le calcul de $H_{n+r}$ et $H_{n+s}$ avec les formules (V) et (VI).

(2) M. Rossetti a fourni quelques données sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions de chlorure de sodium, que je n'ai pas reproduites parce qu'elles sont sûrement trop élevées. Il ne paraît pas avoir pris la précaution de projeter dans ses dissolutions un fragment de glace, pour empêcher leur température de baisser trop au-dessous du point de congélation. Il a agité ses dissolutions avec le thermomètre, mais il dit (*loc. cit.*, p. 1426) qu'au moment de la congélation elles se prenaient en masse et « emprisonnaient » le thermomètre, ce qui prouve que l'abaissement de la température au-dessous du point de congélation était beaucoup trop considérable. M. Rossetti paraît admettre, du reste, lui-même (*loc. cit.*, p. 1444) que les résultats de M. Rüdorff sont sans doute plus exacts que les siens.

[redacted]



ou, en effectuant les calculs,

$$H_2^{(c)} \overset{=}{<} 33,8.$$

On voit que l'abaissement atomique pour le chlorure de sodium doit être très-peu différent de ceux que nous avons trouvés pour le chlorure de potassium et les bromures et iodures de potassium et de sodium.

L'abaissement atomique du maximum de densité est, d'après la formule (V), pour $M = 7,43$ (tableau X), et $r = 3$,

$$H_3^{(d)} \overset{=}{>} 146,7,$$

ou, pour $M = 8$ (tableau XI),

$$H_3^{(d)} \overset{=}{>} 139,7.$$

**Tableau X** (Despretz).

*Chlorure de sodium.*

| $p$ | M | $M_1$ | $t$ | D | $\frac{D}{M}$ | D Moyenne. | $\frac{D}{M}$ Moyenne. | $\frac{D}{M_1}$ Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | +1,27 | 2,73 | 2,202 | | | |
| | 1,24 | 2,02 | +1,20 | 2,80 | 2,258 | 2,81 | 2,271 | 1,397 |
| | | | +1,13 | 2,87 | 2,315 | | | |
| 3,2 | | | +1,14 | 2,86 | 2,307 | | | |
| | | | −1,70 | 5,70 | 2,298 | | | |
| | 2,48 | 4,07 | −1,71 | 5,71 | 2,302 | 5,69 | 2,294 | 1,399 |
| | | | −1,72 | 5,72 | 2,306 | | | |
| | | | −1,63 | 5,63 | 2,270 | | | |
| 6,2 | | | −4,80 | 8,80 | 2,372 | | | |
| | | | −4,76 | 8,76 | 2,361 | | | |
| | | | −4,73 | 8,73 | 2,353 | | | |
| | 3,71 | 6,13 | −4,73 | 8,73 | 2,353 | 8,75 | 2,359 | 1,427 |
| 9,7 | | | −4,72 | 8,72 | 2,350 | | | |
| | | | −4,77 | 8,77 | 2,364 | | | |
| | 7,43 | 12,58 | −16,00 (¹) | 20,00 | 2,692 | 20,0 | 2,692 | 1,590 |

(¹) Le chiffre $t = -16$ degrés pour $M = 7,43$ est, dit Despretz, « la





**Tableau XI** (Rossetti).

*Chlorure de sodium.*

| $p$ | M (1) | $M_1$ | $t$ | D | $\frac{D}{M}$ | $\frac{D}{M_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,5 | 0,81 | + 3°,00 | 1°,00 | 2,000 | 1,234 |
| | 1 | 1,63 | + 1,77 | 2,23 | 2,230 | 1,368 |
| | 2 | 3,27 | — 0,58 | 4,58 | 2,290 | 1,402 |
| 7,6 | 3 | 4,93 | — 3,24 | 7,24 | 2,413 | 1,468 |
| | 4 | 6,62 | — 5,63 | 9,63 | 2,408 | 1,450 |
| 6,2 | 6 | 10,06 | —11,07 | 15,07 | 2,512 | 1,499 |
| 3,9 | 7 | 11,78 | —13,69 | 17,69 | 2,527 | 1,502 |
| | 8 | 13,59 | —16,62 | 20,62 | 2,578 | 1,517 |

moyenne de sept expériences; il n'y a pas eu l'accord qu'on a remarqué dans les expériences précédentes; néanmoins le maximum est probablement déterminé à moins de ½ degré. » (Despretz, *loc. cit.*, p. 61.)

(1) Dans le tableau XI comme dans tous les autres tableaux, M désigne la proportion de sel anhydre dissous dans 100 parties d'*eau pure*. Il n'est malheureusement pas certain que les chiffres 0,5, 1,...,8 (tableau XI, colonne M), empruntés au Mémoire de M. Rossetti, aient cette signification. En parlant de la préparation de ses dissolutions (*loc. cit.*, p. 1424), M. Rossetti dit seulement qu'elles contenaient « 0,5, 1,...,8 pour 100 de NaCl », sans préciser si c'est pour 100 parties d'*eau* ou pour 100 de *dissolution*; mais à la page 1443, en parlant de ce que j'ai appelé *coefficient d'abaissement*, il dit que c'est « le nombre qui représente l'abaissement produit par 1 gramme de sel dissous dans 99 grammes d'eau » (c'est-à-dire 1 de sel pour 100 de *dissolution*); et plus loin, p. 1446, il dit que, pour trouver l'abaissement du maximum, il faut multiplier le coefficient d'abaissement par le nombre de grammes de chlorure de sodium que contiennent 100 grammes de *dissolution*. — D'un autre côté, afin de comparer ses résultats à ceux de Despretz et de M. Rüdorff, M. Rossetti a calculé à nouveau les données de Despretz sur la concentration, de façon à leur faire exprimer la proportion de sel pour 100 d'*eau*, et il n'a fait subir aucune transformation à ses propres chiffres. De même, pour trouver jusqu'à quel point le fait que le rapport $\frac{D}{M}$ croît avec M (comparez les tableaux X et XI) pouvait être expliqué par l'hypothèse de M. Rüdorff, sur la préexistence dans la dissolution de l'hydrate NaCl, $2H^2O$, il a calculé (p. 1445) la proportion de sel hydraté que contiendraient ses dissolutions, et les chiffres qu'il indique (sauf deux, où il y a erreur de calcul) expriment les proportions de sel hydraté pour 100

En consultant les colonnes $\frac{D}{M}$ (tableaux X et XI), on voit que, pour $M = 0,5$, $\frac{D}{M}$ doit être au moins inférieur à 2,24. D'après la formule (VI), pour $s = 2$, on a donc

$$H_2^{(d)} \overline{\overline{>}}\, 130,6.$$

Nous verrons dans la suite que, pour un seul et même sel, le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ doit avoir la même valeur, très-approximativement du moins, pour toutes les valeurs de $n$ (c'est-à-dire quel que soit l'état d'hydratation du sel). S'il en est ainsi, il est évident que quels que, soient les hydrates du sel que contiennent les dissolutions, on pourra toujours trouver la valeur du rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$, en cherchant la valeur du rapport $\frac{D}{C}$ pour celle des dissolutions dont la température de congélation est la même que celle de son maximum de densité.

Soit pour cette dissolution $M = \mu$ et $t = -C = \tau$. La différence

$$t - (-C) = t + C$$

sera *positive* si $M < \mu$, et *négative* si $M > \mu$. Si les disso-

---

d'*eau*, et non pour 100 de dissolution; ce sont les chiffres de la colonne $M_1$ (tableau XI). Ainsi, M. Rossetti a calculé que la dissolution à « 8 pour 100 de NaCl » contiendrait « 13,6 pour 100 de NaCl, $2H^2O$ »; or 13,6 de NaCl, $2H^2O$ pour 100 de dissolution, équivaut à 8,4 (et non à 8) de NaCl pour 100 de dissolution; tandis que 13,6 de NaCl, $2H^2O$ pour 100 d'*eau* équivaut bien à 8 de NaCl pour 100 d'*eau*. — Il paraît donc que, malgré les passages cités (p. 1443 et 1446), les chiffres 0,5, 1,..., 8 avaient bien, dans la pensée de M. Rossetti, la signification que nous leur avons attribuée dans le texte; on est d'autant plus autorisé à le croire que, dans l'autre supposition, la comparaison qu'il établit entre ses résultats et ceux de Despretz et de M. Rüdorff n'aurait aucun fondement.

lutions contiennent un mélange de deux hydrates, il est facile de voir que les valeurs du rapport $\frac{D}{C}$, qui correspondent aux valeurs croissantes de M, seront *croissantes*. Quand $t + C$ sera *positif*, on devra trouver $\frac{D}{C} < \frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$; quand $t + C$ sera *négatif*, $\frac{D}{C} > \frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$.

Dans le tableau XII, j'ai réuni les résultats des expériences de Despretz (tabl. VII et X); dans la cinquième colonne sont les différences $t - (-C) = t + C$, et dans la sixième les valeurs du rapport $\frac{D}{C}$. On voit que le rapport $\frac{D}{C}$ croît avec M, ce qui indique que les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates. Si elles ne contenaient qu'un seul hydrate, le rapport $\frac{D}{C}$ devrait être constant.

**Tableau XII.**

*Chlorure de sodium.*

| M | $t$ Moyenne (tableau X). | D Moyenne (tableau X). | C (tableau VII) | $t + C$ | $\frac{D}{C}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,24 | + 1°,19 | 2°,81 | 0°,71 | + 1°,90 | 3,96 |
| 2,48 | − 1,69 | 5,69 | 1,41 | − 0,28 | 4,04 |
| 3,71 | − 4,75 | 8,75 | 2,12 | − 2,63 | 4,13 |
| 7,43 | − 16,0 | 20,0 | 4,34 | −11,66 | 4,61 |

En considérant la courbe des C et celle des $t$ comme *droites* entre les abscisses $M = 1,24$ et $M = 2,48$, on ne commet pas d'erreur appréciable; on trouve alors pour

[redacted]



les coordonnées du point d'intersection

$$\mu = 2,32;\quad \tau = -1^{\circ},32,$$

d'où

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}} = \frac{\tau - 4}{\tau} = 4,03\ (^1).$$

*Chlorure d'ammonium.*

On ne connaît pas d'hydrate des chlorure, bromure et iodure d'ammonium à l'état solide; l'iodure est très-déliquescent.

**Tableau XIII** (Rüdorff).

*Chlorure d'ammonium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0°,65 | 0,650 |
| 2 | 1,35 | 0,675 |
| 4 | 2,6 | 0,650 |
| 6 | 3,9 | 0,650 |
| 8 | 5,2 | 0,650 |
| 10 | 6,5 | 0,650 |
| 12 | 7,8 | 0,650 |

**Tableau XIV.**

*Chlorure d'ammonium.*

| $p$ | M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|---|
| | 2 | 1°,3 | 0,650 |
| | 10 | 6,65 | 0,665 |
| | 12 | 8,0 | 0,667 |
| | 14 | 9,45 | 0,675 |
| 0,8 | 16 | 10,9 | 0,681 |
| | 18 | 12,2 | 0,680 |
| | 20 | 13,75 | 0,687 |
| | ″ | 13,65 | 0,683 |

D'après les expériences de M. Rüdorff sur la température de congélation des dissolutions de chlorure d'ammonium (tabl. XIII), le rapport $\frac{C}{M}$ est constant et le sel pré-

(¹) Avec les données de M. Rossetti sur le maximum (tableau XI), et celles de M. Rüdorff sur la congélation (tableau VIII), on trouve

$$\mu = 2,30;\quad \tau = -1^{\circ},38,$$

d'où

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}} = 3,90.$$

[redacted]



existe en dissolution à l'état anhydre. Mes expériences (tabl. XIV) me font croire que le rapport $\frac{C}{M}$ croît avec M, du moins à partir de $M = 10$ environ [1].

La moyenne des valeurs de $\rho$ (tabl. XIV) est un peu inférieure à 1. De ce fait seul, on ne peut conclure à l'existence de l'hydrate $AzH^4Cl, H^2O$; mais si le chlorure d'ammonium peut exister en dissolution aqueuse (vers — 6 à — 14°), ce doit être, en partie du moins, à l'état hydraté.

Si l'on admet $r = o$, pour les dissolutions peu concentrées, on trouve ($A = 53,5$),

$$H^{(c)} = 0,650 \times 53,5 = 34,8,$$

valeur semblable à celles trouvées pour les autres sels du même groupe.

*Chlorure de calcium.*

Le chlorure de calcium $CaCl^2$ cristallise à la température ordinaire avec $6H^2O$. Ces cristaux retiennent $2H^2O$ lorsqu'ils sont desséchés dans le vide (Graham), ou chauffés à 200 degrés (Mitscherlich) [2]. On ne connaît pas la

---

(1) Pour la dissolution $M = 20$ (tableau XIV), la moyenne de deux expériences faites à plusieurs mois d'intervalle, avec de la substance de provenance différente, donne $C = 13,7$. Je crois ce résultat exact à 0°,1 près. Si, pour $M = 20$, $\frac{C}{M} = 0,650$ (comme dans le tableau XIII), j'aurais dû trouver $C = 13,0$.

Blagden a déterminé le point de congélation de six dissolutions, contenant de 6,4 à 20 parties de chlorure d'ammonium pour 100 d'eau. Les valeurs de $\frac{C}{M}$ déduites de ses expériences sont comprises entre 0,640 et 0,680.

(2) Suivant Legrand, la dissolution saturée à 179°,5, et bouillant à cette température, contient 325 parties de chlorure de calcium anhydre pour 100 d'eau, ce qui équivaut à 1 atome de sel anhydre dissous dans un peu moins de 2 atomes d'eau.

[redacted]



composition des cristaux de bromure et d'iodure de calcium.

M. Rüdorff a conclu de ses expériences sur la congélation (tabl. XV) que le chlorure de calcium préexiste en dissolution à l'état de $CaCl^2, 6H^2O$. Les expériences de Despretz sur la congélation (tabl. XVI) et sur le maximum (tabl. XVII) indiquent cependant une constitution très-différente.

**Tableau XV** (Rüdorff).

*Chlorure de calcium.*

| $p$ | M | $M_6$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_6}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 1,99 | 0°,4 | 0,400 | 0,201 |
| | 2 | 4,02 | 0,9 | 0,450 | 0,223 |
| | 4 | 8,21 | 1,85 | 0,462 | 0,225 |
| 6,2 | 6 | 12,57 | 2,85 | 0,476 | 0,226 |
| | 8 | 17,20 | 3,9 | 0,487 | 0,226 |
| | 10 | 21,80 | 4,9 | 0,490 | 0,224 |
| 7,9 | 14 | 31,89 | 7,4 | 0,528 | 0,232 |
| | 18 | 43,05 | 10,0 | 0,555 | 0,231 |

**Tableau XVI** (Despretz).

*Chlorure de calcium.*

| $p$ | M | $M_{18}$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_{18}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,62 | 2,16 | 0°,22 | 0,356 | 0,102 |
| | 1,24 | 4,39 | 0,53 | 0,429 | 0,121 |
| 19,8 | 2,48 | 9,07 | 1,03 | 0,417 | 0,114 |
| 15,4 | 3,71 | 14,01 | 1,61 | 0,435 | 0,115 |
| 13,9 | 7,43 | 31,16 | 3,56 | 0,481 | 0,114 |
| | 14,85 | 79,84 | 8,91 | 0,601 | 0,112 |

[redacted]



**Tableau XVII** (Despretz).

*Chlorure de calcium.*

| $\rho$ | M | $M_{15}$ | $t$ | D | $\frac{D}{M}$ | D Moyenne | $\frac{D}{M}$ Moyenne | $\frac{D}{M_{15}}$ Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,62 | 2,16 | +3°,24 | 0°,76 | 1,223 | 0°,76 | 1,223 | 0,352 |
| | 1,24 | 4,39 | +2,08<br>+2,02 | 1,92<br>1,98 | 1,548<br>1,597 | 1,95 | 1,573 | 0,444 |
| 38,4 | 2,48 | 9,07 | −0,09<br>+0,20 | 4,09<br>3,80 | 1,649<br>1,532 | 3,94 | 1,593 | 0,434 |
| 15,8 | 3,71 | 14,01 | −2,40<br>− 2,47 | 6,40<br>6,47 | 1,725<br>1,744 | 6,43 | 1,736 | 0,459 |
| | 7,43 | 31,16 | −10,38<br>−10,48 | 14,38<br>14,48 | 1,935<br>1,949 | 14,43 | 1,942 | 0,463 |

Les valeurs de $\rho$, correspondantes aux valeurs plus élevées de M (tabl. XVI et XVII), sont comprises entre 14 et 16, et la concordance entre les indications des deux tableaux nous autorise à regarder comme probable la préexistence, dans la dissolution $M \gtrless 3,71$, d'un hydrate contenant environ 15 atomes d'eau (¹).

Au reste, l'existence, même à zéro, d'un hydrate de chlorure de calcium contenant plus de 6 atomes d'eau est rendue probable par l'observation suivante de M. Kremers. La dissolution de chlorure de calcium se sursature, comme on sait, très-facilement. A la température ordinaire, le contact de la plus petite parcelle de $CaCl^2, 6H^2O$ fait cesser immédiatement la sursaturation. Il n'en est plus ainsi à zéro. M. Kremers a observé qu'une dissolution de chlorure de calcium, saturée à la température ordinaire et placée dans de la glace fondante, est restée pendant trois heures fortement sursaturée, et cela malgré la présence,

(¹) Pour $D' = 6,47$ et $D'' = 14,38$ (colonne D, tableau XVII), on trouve $\rho = 14,9$.

[redacted]



dans la dissolution, de cristaux de sel ordinaire qu'il y avait jetés à plusieurs reprises ([1]).

Puisque les cristaux de $CaCl^2, 6H^2O$ ont été impuissants à faire cristalliser la dissolution de chlorure de calcium à zéro, il s'ensuit que les cristaux qui se sont formés spontanément, ou sous l'influence d'une cause inconnue, ne peuvent pas avoir été identiques aux cristaux ordinaires $CaCl^2, 6H^2O$; autrement cette observation de M. Kremers serait en contradiction avec toutes celles faites jusqu'à présent sur la cristallisation des dissolutions sursaturées.

En admettant l'existence de l'hydrate à 15 atomes d'eau, on a approximativement $h_{15}^{(c)} = 0,1135$ (tabl. XVI), et, comme le poids atomique de $CaCl^2, 15H^2O = 381$,

$$H_{15}^{(c)} = 0,1135 \times 381 = 43,2.$$

D'après le tableau XVII, on peut admettre $h_{15}^{(d)} = 0,46$, d'où

$$H_{15}^{(d)} = 0,46 \times 381 = 175.$$

Le rapport entre les deux abaissements est

$$\frac{H_{15}^{(d)}}{H_{15}^{(c)}} = \frac{175}{43,2} = 4,05,$$

d'où

$$\mu = 3,00;\ \tau = -1^\circ,31.$$

La disposition du tableau XVIII est la même que celle du tableau XII.

---

([1]) *Poggend. Ann.*, t. CIII, p. 65. M. Kremers ne dit pas comment il s'assura que la dissolution était sursaturée. La cristallisation eut lieu, sans doute, spontanément.





**Tableau XVIII.**

*Chlorure de calcium.*

| M | $t$ Moyenne (tabl. XVII). | D Moyenne (tabl. XVII). | C (tabl. XVI). | $t+$C | $\frac{D}{C}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,62 | $+ 3°,24$ | $0°,76$ | $0°,22$ | $+ 3°,46$ | 3,45 |
| 1,24 | $+ 2,05$ | 1,95 | 0,53 | $+ 2,58$ | 3,68 |
| 2,48 | $+ 0,06$ | 3,94 | 1,03 | $+ 1,09$ | 3,82 |
| 3,71 | $- 2,43$ | 6,43 | 1,61 | $- 0,82$ | 3,99 |
| 7,43 | $-10,43$ | 14,43 | 3,56 | $- 6,87$ | 4,05 |

On voit que, jusque vers $M = 3,71$, le rapport $\frac{D}{C}$ est sensiblement croissant; ce qui indique que, dans les dissolutions moins concentrées, il se trouve un mélange de deux hydrates.

En cherchant, comme pour le chlorure de sodium, le point d'intersection de la courbe des C et de celle des $t$, on trouve

$$\mu = 3,18; \ \tau = -1°,36,$$

d'où

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}} = 3,94.$$

$\mu$ est plus grand pour le chlorure de calcium que pour le chlorure de sodium, mais $\tau$ et le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ ont sensiblement les mêmes valeurs pour les deux sels. Ainsi, *les dissolutions de chlorure de sodium et de chlorure de calcium, qui se congèlent à la température de leur maximum de densité, ont sensiblement même température de congélation (et même température de maximum).*

[redacted]



*Chlorure de strontium.*

Le chlorure de strontium cristallise à la température ordinaire avec $6H^2O$, qu'il abandonne plus facilement que le chlorure de calcium. Les bromure et iodure de strontium cristallisent aussi avec $6H^2O$ (Croft).

**Tableau XIX.**

*Chlorure de strontium.*

| $p$ | M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|---|
| | 9 | 3,05 | 0,334 |
| 8,7 | 15 | 5,45 | 0,363 |
| 12,0 | 20 | 7,95 | 0,398 |

Autant qu'on peut en juger, d'après trois expériences seulement (tableau XIX), la dissolution de chlorure de strontium, refroidie jusqu'à la température de sa congélation, contient un mélange — probablement de $SrCl^2$, $6H^2O$ et d'un hydrate supérieur, ou de deux hydrates à plus de 6 atomes d'eau.

En admettant $r = 15$, comme pour le chlorure de calcium, la formule (V) donne pour $M = 20$ (tableau XIX) et $A = 158,5$,

$$H^{(c)}_{15} \geqq 41,6.$$

*Chlorure de baryum.*

L'affinité du chlorure de baryum pour l'eau est moins grande que celle du chlorure de strontium. A la température ordinaire, il cristallise avec $2H^2O$ seulement. Le

[redacted]



bromure et l'iodure de baryum cristallisent avec $2H^2O$. Croft a aussi obtenu l'iodure avec $7H^2O$ (peut-être $6H^2O$).

**Tableau XX** (Rüdorff).

*Chlorure de baryum.*

| $M_2$ | C | $\frac{C}{M_2}$ |
|---|---|---|
| | 0 | |
| 1 | 0,2 | 0,200 |
| 2 | 0,4 | 0,200 |
| 4 | 0,75 | 0,188 |
| 6 | 1,15 | 0,195 |
| 8 | 1,5 | 0,189 |
| 10 | 1,9 | 0,190 |
| 12 | 2,3 | 0,191 |
| 14 | 2,65 | 0,188 |
| 18 | 3,4 | 0,188 |
| 20 | 3,95 | 0,197 |
| Moyenne... | | 0,192 |

**Tableau XXI.**

*Chlorure de baryum.*

| $p$ | $M_2$ | C | $\frac{C}{M_2}$ |
|---|---|---|---|
| | | 0 | |
| | 5 | 1,02 | 0,204 |
| | 10 | 2,05 | 0,205 |
| | 14 | 2,85 | 0,204 |
| 5,6 | 20 | 4,2 | 0,210 |
| 5,6 | 24 | 5,15 | 0,215 |
| 17,4 | " | 5,15 | 0,215 |
| 17,4 | 25,27 | 5,75 | 0,228 |
| 17,4 | 28 | 6,6 | 0,236 |
| 17,4 | 30 | 7,5 | 0,250 |

Jusqu'à $M_2 = 20$, le rapport $\frac{C}{M_2}$ est à peu près constant (tableau XX et XXI), mais pour $M_2 > 20$, j'ai trouvé $\frac{C}{M_2}$ croissant (tableau XXI).

En admettant, comme l'a fait M. Rüdorff, que dans la dissolution $M_2 \lesseqgtr 20$ il se trouve l'hydrate $BaCl^2, 2H^2O$, on aurait $h_2^{(c)} = 0,192$ (tableau XX), et, comme $(A + 18n) = 244,2$,

$$H_2^{(c)} = 0,192 \times 244,2 = 46,9;$$

mais d'après le tableau XXI, je crois plus probable que la dissolution de chlorure de baryum contient, même à zéro, un mélange de deux hydrates avec plus de 2 atomes d'eau. En admettant, comme pour les chlorures de calcium et de strontium, l'existence d'un hydrate avec environ

[redacted]



15 atomes d'eau, la formule (V) donne (pour $M_2 = 30$ et $r = 15 - 2 = 13$),

$$H^{(c)}_{15} \overline{>} 43,4.$$

*Chlorure manganeux.*

Le chlorure manganeux $Mn'' Cl^2$ cristallise ordinairement avec $4H^2O$. Le bromure fournit aussi des cristaux à $4H^2O$ plus déliquescents que ceux du chlorure ; les cristaux de l'iodure sont si déliquescents qu'il n'a pas été possible d'en déterminer la forme ou la composition (Marignac).

D'après les expériences de M. Rüdorff sur la congélation, le rapport $\frac{C}{M_4}$ croît avec $M_4$, mais $\frac{C}{M_{12}}$ est constant. En admettant que les dissolutions de chlorure manganeux contiennent l'hydrate $MnCl^2, 12H^2O$, on trouve

$$h^{(c)}_{12} = 0,138\ (^1),$$

et

$$H^{(c)}_{12} = 0,138 \times 342 = 47,2.$$

*Chlorure cuivrique.*

J'ai déjà rappelé (au § I) que, d'après les expériences de M. Rüdorff sur la congélation, la dissolution bleue de chlorure cuivrique contient l'hydrate $Cu''Cl^2, 12H^2O$. En admettant, d'après les expériences en question (²), $h^{(c)}_{12} = 0,127$, on trouve (350,5 poids atomique de $CuCl^2, 12H^2O$),

$$H^{(c)}_{12} = 0,127 \times 350,5 = 44,5.$$

(¹) Les résultats numériques de M. Rüdorff se trouvent *Poggend. Ann.*, t. CXVI, p. 62.

(²) *Poggend. Ann.*, t. CXVI, p. 64.

Quant aux dissolutions vertes, j'ai observé que les dissolutions même plus concentrées que celles employées par M. Rüdorff prennent une teinte bleuâtre très-sensible lorsqu'on abaisse leur température au-dessous de zéro. Il est donc probable que ces dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates, et non pas seulement l'hydrate $CuCl^2, 4H^2O$, comme l'a supposé M. Rüdorff.

*Carbonate de potasse.*

D'après les Traités de Chimie, la dissolution concentrée de carbonate de potasse dépose, par le refroidissement, des cristaux de $K^2CO^3, 2H^2O$. M. Mulder dit que le sel anhydre humecté, puis desséché à 104 degrés, retient, à cette température, 2 atomes d'eau. D'un autre côté, M. Marignac a trouvé pour les cristaux de carbonate de potasse hydraté la composition $2K^2CO^3, 3H^2O$, et M. Pohl a trouvé la même composition pour des cristaux qui se sont formés dans une dissolution saturée préparée depuis longtemps ([1]).

Le carbonate de potasse anhydre s'échauffe fortement au contact de l'eau, même à la température de 100 degrés. La dissolution saturée à 24 degrés et délayée d'eau développe une quantité de chaleur considérable (Favre).

Les résultats des expériences sur la température de congélation des dissolutions de carbonate de potasse sont résumés dans les tableaux XXII, XXIII et XXIV; ceux de Despretz, sur le maximum, dans le tableau XXV.

---

([1]) Liebig et Kopp, *Jahresbericht* 1857, p. 135, et 1860, p. 115.

**Tableau XXII** (Despretz).

*Carbonate de potasse.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 0,62 | 0,19 | 0,306 |
| ″ | 0,19 | 0,306 |
| 1,24 | 0,37 | 0,298 |
| ″ | 0,38 | 0,306 |
| 2,48 | 0,76 | 0,306 |
| ″ | 0,79 | 0,319 |
| 3,71 | 1,16 | 0,312 |
| ″ | 1,17 | 0,315 |
| 7,43 | 2,26 | 0,304 |
| ″ | 2,26 | 0,304 |
| 14,85 | 4,82 | 0,325 |
| ″ | 4,86 | 0,327 |

**Tableau XXIII** (Rüdorff).

*Carbonate de potasse.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 1,41 | 0,45 | 0,319 |
| 3,06 | 0,95 | 0,310 |
| 5,29 | 1,7 | 0,321 |
| 7,715 | 2,45 | 0,318 |
| 12,20 | 3,9 | 0,319 |
| 14,86 | 4,7 | 0,316 |

**Tableau XXIV.**

*Carbonate de potasse.*

| $p$ | M | $M_1$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 3,62 | 0,6 | 0,300 | 0,166 |
| 2,0 | 6 | 11,23 | 1,9 | 0,317 | 0,169 |
| | 7,5 | 14,21 | 2,4 | 0,320 | 0,169 |
| | 10 | 19,34 | 3,2 | 0,320 | 0,165 |
| 2,8 | 12 | 23,62 | 3,85 | 0,321 | 0,163 |
| | 14 | 28,03 | 4,55 | 0,325 | 0,162 |
| | 16,2 | 33,11 | 5,35 | 0,330 | 0,162 |
| 4,4 | 18 | 37,36 | 6,0 | 0,333 | 0,161 |
| | 20 | 42,27 | 6,75 | 0,338 | 0,160 |
| | ″ | ″ | 6,75 | 0,338 | 0,160 |
| 6,0 | 23,6 | 51,60 | 8,25 | 0,350 | 0,160 |
| | 25 | 55,41 | 8,85 | 0,354 | 0,160 |
| | 30 | 69,89 | 11,15 | 0,372 | 0,160 |
| 6,3 | 35 | 85,96 | 13,8 | 0,394 | 0,161 |
| | 40 | 103,85 | 16,8 | 0,420 | 0,162 |
| 5,9 | ″ | ″ | 16,6 | 0,415 | 0,160 |
| 5,6 | 50 | 146,49 | 23,45 | 0,469 | 0,161 |
| | 60 | 201,64 | 31,6 | 0,527 | 0,157 |





**Tableau XXV** (Despretz).

*Carbonate de potasse.*

| $\rho$ | M | $M_e$ | $t$ | D | $\frac{D}{M}$ | D Moyenne. | $\frac{D}{M}$ Moyenne. | $\frac{D}{M_e}$ Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,0 | 3,71 | 6,81 | $-3°,76$ | 7,76 | 2,092 | 7,95 | 2,143 | 1,167 |
| | | | $-4,14$ | 8,14 | 2,194 | | | |
| | 7,43 | 14,06 | $-12,64$ | 16,64 | 2,240 | 16,41 | 2,209 | 1,167 |
| | | | $-12,18$ | 16,18 | 2,178 | | | |

L'affinité marquée du carbonate de potasse pour l'eau rend extrêmement probable que, si le sel peut exister comme tel dans sa dissolution aqueuse, ce doit être sous forme d'hydrate. M. Rüdorff, cependant, a cru pouvoir conclure de ses expériences (tableau XXIII) que C est proportionnel à M, et que, conséquemment, le carbonate de potasse préexiste en dissolution à l'état anhydre. La comparaison des tableaux XXII, XXIII et XXIV fait voir que, pour les dissolutions peu concentrées ($M < 14$), le rapport $\frac{C}{M}$ est, en effet, à peu près constant ; mais, d'après le tableau XXIV, on reconnaît que, pour les dissolutions concentrées ($M > 14$), le rapport $\frac{C}{M}$ croît avec M. Le tableau XXV fait voir que $\frac{D}{M}$ aussi croît avec M, même pour $M < 14$ [1].

A partir de $M = 20$ (tableau XXIV), les valeurs de $\rho$

[1] Pour ses expériences sur la congélation, Blagden n'a pas employé du carbonate de potasse anhydre, ce qui rend douteuse la composition de ses dissolutions. Lesdites expériences font reconnaître cependant, d'une manière certaine, que le rapport $\frac{C}{M}$ croît avec M.

[redacted]



sont voisines de 6, et le rapport $\frac{C}{M_e}$ est sensiblement constant, du moins jusqu'à $M = 50$; le rapport $\frac{D}{M_e}$ (tableau XXV) est aussi constant.

Je crois donc que c'est à l'état hydraté, et non à l'état anhydre que le carbonate de potasse préexiste en dissolution aqueuse, et que, à la température de sa congélation, la dissolution $M \bar{\gtrless} 20$ contient l'hydrate $K^2CO^3$, $6H^2O$. Au-dessus de — 6 degrés environ, la dissolution $M < 20$ contient probablement un mélange.

D'après le tableau XXIV, $h_e^{(c)} = 0,161$; d'où (246 poids atomique de $K^2CO^3$, $6H^2O$),

$$H_e^{(c)} = 0,161 \times 246 = 39,6.$$

Daprès le tableau XXV, $h_e^{(d)} = 1,167$, d'où

$$H_e^{(d)} = 1,167 \times 246 = 287.$$

Le rapport entre les abaissements est

$$\frac{H_e^{(d)}}{H_e^{(c)}} = 7,25,$$

d'où

$$\tau = -\frac{4}{7,25 - 1} = -0°,64.$$

En admettant que, pour $t = \tau$, $\frac{D}{M}$ doit être compris entre 2,092 et 2,194 $\left(\text{colonne } \frac{D}{M}, \text{ tableau XXV}\right)$, on trouve $\mu = 2,22$ à 2,12, soit en moyenne

$$\mu = 2,17.$$





*Sulfates de magnésie et de zinc et sulfate ferreux.*

Ces trois sels cristallisent avec 7 atomes d'eau. A la température de congélation de la dissolution saturée (— 5 degrés environ), le sulfate de magnésie forme de beaux cristaux contenant 12 atomes d'eau (Fritzsche) ([1]). Ces cristaux perdent $5H^2O$ dès que la température s'élève au-dessus de zéro.

La dissolution saturée de sulfate de zinc à 15 degrés dégage de la chaleur lorsqu'on l'étend de son volume d'eau (Regnauld). D'après M. Mulder, le sulfate de zinc en dissolution saturée est décomposé vers 40 degrés, du moins partiellement. Lorsqu'on chauffe au-dessus de 40 degrés une dissolution saturée en présence d'un excès de cristaux de $ZnSO^4, 7H^2O$, une partie du sel en dissolution est décomposée en sel basique qui se précipite et en sel acide qui reste en dissolution; il se précipite, en même temps, du sulfate de zinc neutre, mais qui contient moins de 7 atomes d'eau d'hydratation. Ce qui reste en dissolution au-dessus de 40 degrés n'est pas seulement, dit M. Mulder, du sel acide, mais un *mélange*. Il peut arriver qu'une dissolution saturée de sulfate de zinc reste claire pendant quelque temps, même à 100 degrés; mais elle finit par se troubler, et ce n'est qu'au bout d'une heure ou plus, lorsqu'il s'est formé un dépôt considérable, que le liquide redevient clair ([2]).

De même que la dissolution saturée de sulfate de zinc, celle de sulfate ferreux se trouble lorsqu'on la chauffe (à l'abri de l'air) au-dessus de 99 degrés ([3]).

---

([1]) *Poggend. Ann.*, t. XLII, p. 577.
([2]) *Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water*, par G.-J. Mulder. Rotterdam, 1864; Scheik. Onderz. 3 deel, derde stuk, p. 74.
([3]) Mulder, *loc. cit.*, p. 140.

[redacted]



**Tableau XXVI.**

*Sulfate de magnésie.*

| $p$ | $M_r$ | C | $\frac{C}{M_r}$ |
|---|---|---|---|
| | 10 | 0,74 | 0,074 |
| | 20 | 1,48 | 0,074 |
| | 30 | 2,15 | 0,072 |
| | 〃 | 2,2 | 0,073 |
| | 40 | 2,9 | 0,073 |
| 6,5 | 50 | 3,84 | 0,077 |
| | 60 | 4,95 | 0,083 |
| 6,3 | 〃 | 4,9 | 0,082 |
| 3,6 | 70* | 6,1 | 0,087 |
| 3,8 | 80* | 7,2 | 0,090 |
| | 90* | 8,4 | 0,093 |

**Tableau XXVII.**

*Sulfate de zinc.*

| $p$ | $M_r$ | C | $\frac{C}{M_r}$ |
|---|---|---|---|
| | 30 | 1,65 | 0,055 |
| | 〃 | 1,7 | 0,057 |
| | 40 | 2,2 | 0,055 |
| | 50 | 2,75 | 0,055 |
| | 60 | 3,3 | 0,055 |
| 6,4 | 80 | 5,1 | 0,064 |
| | 90 | 6,1 | 0,068 |
| 5,7 | 100* | 7,05 | 0,071 |
| 7,3 | 〃 | 7,25 | 0,073 |
| | 120* | 10,1 | 0,084 |

**Tableau XXVIII** [Blagden(¹)].

*Sulfate ferreux.*

| $M_r$ | C | $\frac{M_r}{C}$ |
|---|---|---|
| 10 | 0,59 | 0,059 |
| 16,7 | 0,97 | 0,058 |
| 25 | 1,25 | 0,050 |
| 33,3 | 1,81 | 0,054 |
| 41,7 | 2,22 | 0,053 |
| | Moyenne... | 0,055 |

(¹) Pour le sulfate ferreux, j'ai utilisé les anciennes expériences de Blagden (tableau XXVIII), que je crois suffisamment exactes. Les données sur la concentration ont été calculées à nouveau pour leur faire exprimer la proportion de sel pour 100 d'eau, et les degrés Fahrenheit réduits en centigrades. Le sel employé par Blagden était impur, mais les expériences sur la congélation des dissolutions contenant un mélange de sels (expériences

[redacted]



D'après les expériences sur la congélation (tableaux XXVI, XXVII et XXVIII), il semble que de zéro à — 3 degrés les sulfates de magnésie et de zinc et le sulfate ferreux préexistent en dissolution sous forme de combinaison à 7 atomes d'eau (comme les cristaux ordinaires). Malheureusement il n'existe pas d'expériences sur le maximum qui feraient reconnaître si la constance des rapports $\frac{C}{M_7}$ est réelle ou apparente.

A partir de $C = 3$ environ, les rapports $\frac{C}{M_7}$ sont croissants pour les sulfates de magnésie et de zinc, ce qui indique la formation d'hydrates plus riches en eau — avec probablement 12 atomes d'eau, comme les cristaux de $MgSO^4, 12H^2O$ observés par Fritzsche. Ceci exigerait $p = 5$.

En admettant, pour le sulfate de magnésie, $h_7^{(c)} = 0,073$ (tableau XXVI), on trouve (246 poids atomique de $MgSO^4, 7H^2O$),

$$H_7^{(c)} = 0,073 \times 246 = 18,0.$$

Pour le sulfate de zinc et le sulfate ferreux, on peut admettre $h_7^{(c)} = 0,055$ (tableaux XXVII et XXVIII); d'où, pour le sulfate de zinc (287 poids atomique de $ZnSO^4, 7H^2O$),

$$H_7^{(c)} = 0,055 \times 287 = 15,8,$$

et pour le sulfate ferreux (278 poids atomique de $FeSO^4, 7H^2O$),

$$H_7^{(c)} = 0,055 \times 278 = 15,3.$$

---

dont il sera question au § VIII) me font croire que, dans le cas particulier, c'est une source d'erreur d'ordre secondaire.

Blagden a fait trois expériences avec le sulfate de zinc, dont deux concordent parfaitement avec les miennes (tabl. XXVII); pour $M_7 = 10$ et $M_7 = 33,3$, il a trouvé $C = 0°,56$ et $C = 1,86$; d'où $\frac{C}{M_7} = 0,056$ et $0,055$.

[redacted]



*Sulfate de cuivre.*

Le sulfate de cuivre cristallise ordinairement avec $5H^2O$.

De même que le rapport $\frac{C}{M_7}$ pour les sulfates de magnésie et de zinc, le rapport $\frac{C}{M_8}$, pour le sulfate de cuivre, est constant jusque vers $C = 3$, et croissant à partir de là (tableau XXIX).

**Tableau XXIX.**

*Sulfate de cuivre.*

| $M_8$ | C | $\frac{C}{M_8}$ |
|---|---|---|
| 10 | 0,72 | 0,072 |
| 15 | 1,05 | 0,070 |
| 20 | 1,4 | 0,070 |
| 30* | 2,1 | 0,070 |
| 35* | 2,45 | 0,070 |
| 40* | 2,8 | 0,070 |
| 50* | 3,9 | 0,078 |

**Tableau XXX (Despretz).**

*Sulfate de cuivre.*

| $M_8$ | $t$ | D | $\frac{D}{M_8}$ |
|---|---|---|---|
| 5,81 | −0,62 | 4,62 | 0,795 |
| 11,62 | −6 | 10 | 0,861 |

Sur le maximum, Despretz a fait deux expériences (tableau XXX), dont les résultats paraissent être d'accord avec ceux sur la congélation; pour $M_8 = 11,62$, le maximum est, dit-il, « vers — 6° ».

Il paraît donc, d'après les expériences sur la congélation, que, jusque vers — 3°, la dissolution de sulfate de cuivre contient l'hydrate $CuSO^4, 5H^2O$. Dans ce cas, $h_8^{(c)} = 0,070$ (tableau XXIX), et (249,5 poids atomique de $CuSO^4, 5H^2O$)

$$H_8^{(c)} = 0,070 \times 249,5 = 17,5.$$

D'après le tableau XXX, $h_{i}^{(d)} = 0,795$, d'où, comme approximations,

$$\frac{H_{i}^{(d)}}{H_{i}^{(c)}} = 11,3, \quad \tau = -0^{\circ},39, \quad \mu = 3,49.$$

*Sulfates de potasse et d'ammonium et chromate de potasse.*

Ces trois sels forment des cristaux anhydres isomorphes.

**Tableau XXXI** (Rüdorff).
*Sulfate de potasse.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 2 | 0°,4 | 0,200 |
| 4 | 0,8 | 0,200 |
| 6 | 1,2 | 0,200 |
| 8 | 1,65 | 0,206 |
| | Moyenne... | 0,201 |

**Tableau XXXII.**
*Sulfate de potasse.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 4 | 0°,9 | 0,225 |
| 6 | 1,35 | 0,225 |
| 7 | 1,55 | 0,231 |
| | Moyenne... | 0,224 |

**Tableau XXXIII** (Despretz).
*Sulfate de potasse.*

| M | t | D | $\frac{D}{M}$ | D Moyenne. | $\frac{D}{M}$ Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,62 | + 2°,92 | 1°,08 | 1,742 | 1°,08 | 1,742 |
| 1,24 | + 1,91 | 2,09 | 1,687 | 2,09 | 1,687 |
| 2,48 | − 0,09 | 4,09 | 1,649 | 4,11 | 1,657 |
| " | − 0,13 | 4,13 | 1,665 | | |
| 3,71 | − 2,14 | 6,14 | 1,665 | 6,28 | 1,693 |
| " | − 2,42 | 6,42 | 1,730 | | |
| 7,43* | − 7,95 | 11,95 | 1,608 | 12,37 | 1,665 |
| " | − 8,65 | 12,65 | 1,703 | | |
| " | − 8,45 | 12,45 | 1,676 | | |
| " | − 8,43 | 12,43 | 1,673 | | |
| | | Moyenne... | 1,679 | | |

[redacted]



**Tableau XXXIV.**

*Sulfate d'ammonium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 10 | 2°,8 | 0,280 |
| 20 | 5,45 | 0,273 |
| 30 | 8,2 | 0,273 |
| 40 | 11,0 | 0,275 |
| " | 11,2 | 0,280 |
| 50 | 14,4 | 0,288 |
| 55 | 16,2 | 0,297 |
| 60 | 18,0 | 0,300 |
| 65* | 20,4 | 0,314 |

**Tableau XXXV.**

*Chromate de potasse.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 10 | 2°,0 | 0,200 |
| 20 | 3,9 | 0,195 |
| 30 | 5,75 | 0,192 |
| 40 | 7,8 | 0,195 |
| 50 | 9,95 | 0,199 |
| Moyenne... | | 0,196 |

J'ai observé que la dissolution M = 8 de sulfate de potasse a déposé une petite quantité de sel vers — 1°,9; je la crois légèrement sursaturée à la température de sa congélation.

Les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ pour le sulfate de potasse (tableau XXXI, XXXII et XXXIII) et le rapport $\frac{C}{M}$ pour le chromate (tableau XXXV) paraissent constants; le rapport $\frac{C}{M}$ pour le sulfate d'ammonium (tableau XXXIV) paraît constant jusque vers M = 30, et croissant à partir de là.

Pour le sulfate de potasse, $h^{(d)} = 1,679$ (tableau XXXIII), d'où (174 poids atomique de $K^2SO^4$),

$$H^{(d)} = 1,679 \times 174 = 292.$$

D'après le tableau XXXI, $h^{(c)} = 0,201$; d'où

$$H^{(c)} = 0,201 \times 174 = 35,0$$

et

$$\frac{H^{(d)}}{H^{(c)}} = 8,34, \quad \tau = -0^\circ,55, \quad \mu = 2,74.$$

D'après le tableau XXXII, $h^{(c)} = 0,224$; d'où

$$H^{(c)} = 0,224 \times 174 = 39,0$$

et

$$\frac{H^{(d)}}{H^{(c)}} = 7,49, \quad \tau = -0°,62, \quad \mu = 2,77.$$

Si le sulfate d'ammonium peut exister comme tel dans sa dissolution aqueuse, ce doit être à l'état hydraté, à partir de $-11°$ environ (tableau XXXIV). Au-dessus de cette température, $\frac{C}{M}$ est constant, et, en prenant la moyenne de ses valeurs, on trouve $h^{(c)} = 0,276$; d'où [132 poids atomique de $(Az^4)^2SO^4$],

$$H^{(c)} = 0,276 \times 132 = 36,4.$$

Pour le chromate de potasse, $h^{(c)} = 0,196$, d'où (194,5 poids atomique de $K^2CrO^4$)

$$H^{(c)} = 0,196 \times 194,5 = 38,1.$$

*Azotate de potasse.*

Ce sel ne contient pas d'eau de cristallisation.

**Tableau XXXVI** (Rüdorff).

*Azotate de potasse.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0°,25 | 0,250 |
| 2 | 0,55 | 0,275 |
| 4 | 1,1 | 0,275 |
| 6 | 1,6 | 0,267 |
| 8 | 2,15 | 0,269 |
| 10 | 2,65 | 0,265 |
| | Moyenne .. | 0,267 |

[redacted]



D'après les expériences sur la congélation, il préexiste en dissolution à l'état anhydre; $h^{(c)} = 0,267$ [tableau XXXVI (¹)], d'où (101 poids atomique de $KAzO^3$)

$$H^c = 0,267 \times 101 = 27,0.$$

*Sulfate de soude.*

Le sulfate de soude cristallise généralement avec 10 atomes d'eau (sel de Glauber). De la dissolution dite *sursaturée* il peut se séparer des cristaux de $Na^2SO^4, 7H^2O$. Ces derniers sont beaucoup plus solubles que les cristaux à 10 atomes d'eau.

Le sulfate de soude anhydre s'échauffe fortement au contact de l'eau froide (²).

Les tableaux XXXVII et XXXVIII résument les expériences sur l'abaissement du point de congélation, et le tableau XXXIX, les expériences sur l'abaissement du maximum.

(¹) Les résultats de Blagden concordent très-bien avec ceux de M. Rüdorff. Une des dissolutions de Blagden, $M = 12,5$, était *sursaturée;* elle s'est congelée à $-3°,33$, ce qui donne $\frac{C}{M} = 0,266$. Une autre dissolution, $M = 12,66$, s'est congelée à $-3°,06$, mais en déposant du sel.

(²) J'ai trouvé que, même au-dessus de 33 degrés, il y a dégagement de chaleur. Un petit ballon contenant quelques grammes de sulfate de soude anhydre, dans lequel plongeait la boule d'un thermomètre, a été maintenu submergé dans un bain d'eau à 35 degrés jusqu'à ce que le thermomètre dans le ballon se soit élevé à 34 degrés. J'ai fait alors passer rapidement un peu de l'eau du bain sur le sel dans le ballon, ce qui occasionna une élévation subite du thermomètre, de 34 jusqu'à 38 degrés, suivie d'une chute lente jusqu'à 35 degrés. En répétant l'expérience avec de l'eau à 38 degrés et du sel à 37 degrés, il y a eu élévation de température jusqu'à 40 degrés.

**Tableau XXXVII (Rüdorff).**

*Sulfate de soude.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0°,3 | 0,300 |
| 2 | 0,6 | 0,300 |
| 3 | 0,9 | 0,300 |
| 4 | 1,15 | 0,290 |

**Tableau XXXVIII.**

*Sulfate de soude.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 2 | 0°,6 | 0,300 |
| 2,03 | 0,6 | 0,295 |
| 4 | 1,2 | 0,300 |
| 4,06 | 1,2 | 0,295 |
| 5 * | 1,4 | 0,280 |
| 5,08* | 1,45 | 0,285 |
| 6,09* | 1,7 | 0,286 |
| 10 * | 2,75 | 0,275 |
| 10,15* | 2,7 | 0,266 |
| 12,2 * | 3,05 | 0,250 |
| 15 * | 3,65 | 0,243 |
| 15,2 * | 3,65 | 0,240 |
| 20 * | 4,5 | 0,225 |

**Tableau XXXIX (Despretz).**

*Sulfate de soude.*

| M | t | D | $\frac{D}{M}$ | D Moyenne. | $\frac{D}{M}$ Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,62 | + 2°,52 | 1°,48 | 2,387 | 1°,48 | 2,387 |
| 1,24 | + 1,15 | 2,85 | 2,298 | 2,85 | 2,298 |
| 2,48 | − 1,47 | 5,47 | 2,206 | 5,51 | 2,222 |
| " | − 1,55 | 5,55 | 2,238 | | |
| 3,71* | − 4,34 | 8,34 | 2,248 | 8,33 | 2,244 |
| " | − 4,31 | 8,31 | 2,240 | | |
| 7,43* | −12,10 | 16,10 | 2,167 | 16,26 | 2,187 |
| " | −12,41 | 16,41 | 2,209 | | |

Je n'ai réussi qu'une seule fois à faire congeler la dissolution M = 20, quoique l'expérience ait été répétée plus de vingt fois. Cette dissolution n'est pas seulement sursa-

turée de $Na^2SO^4,10H^2O$ (¹), mais elle l'est aussi de la modification plus soluble $Na^2SO^4,7H^2O$ (²). D'après cela, on comprend pourquoi, dans mes expériences, il y avait toujours précipitation, quelquefois de $Na^2SO^4,10H^2O$, le plus souvent de $Na^2SO^4,7H^2O$, avant la formation de la glace ou simultanément (³).

On voit, par les tableaux XXXVIII et XXXIX, que les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ diminuent très-sensiblement avec M croissant; conséquemment, ce ne peut être à l'état anhydre, comme l'a pensé M. Rüdorff, que le sulfate de soude préexiste en dissolution.

J'ai dit, aux paragraphes II et IV, qu'on peut expliquer le cas de $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ décroissants, en admettant que les dissolutions contiennent un *mélange* dont les proportions varient avec la concentration. On peut supposer que ce mélange provient de la décomposition partielle du sel même, ou bien de la décomposition partielle d'un hydrate du sel.

---

(¹) Elle contient plus de 5 fois la quantité de sel (anhydre) que contient la dissolution saturée de sel de Glauber, à la même température.

(²) J'ai trouvé qu'à $-3°,55$, la solubilité de l'hydrate $Na^2SO^4, 7H^2O$, est 14,5 parties de sulfate de soude anhydre pour 100 d'eau. Je décrirai cette expérience dans une autre occasion.

(³) J'ai persisté à rechercher le point de congélation de la dissolution $M = 20$, parce qu'une fois, à l'occasion d'autres expériences, j'avais vu se congeler, sans précipitation de sel, une dissolution à 25 de sulfate de soude pour 100 d'eau. Je refroidissais lentement, dans un bain d'eau alcoolisée, deux petits tubes scellés, en verre mince, contenant une dissolution à 25 de sel. A la température $-7°,2$ (la température du bain était depuis 50 minutes inférieure à $-6$ degrés), il y eut formation spontanée de glace dans un des tubes, qui fut immédiatement enlevé du bain et placé dans de l'eau à zéro. La glace s'étant en partie fondue, j'ai pu me convaincre qu'il n'y avait pas eu précipitation de sel. Avant que toute la glace fût refondue, j'ai remis le tube dans un bain à $-6°,45$; la congélation a repris, et au bout de quelques instants le tube s'est fêlé par suite de la dilatation du contenu. Le point de congélation de la dissolution $M = 25$ doit donc être supérieur à $-6°,45$. Il est probablement très-voisin de $-5$ degrés.

[redacted]



Jusqu'à présent nous avons trouvé, pour une vingtaine de sels, que les abaissements atomiques du point de congélation de leurs dissolutions sont à peu près égaux entre eux, pour les sels appartenant à un même groupe chimique, et cela quoique nous ayons dû admettre que certains de ces sels préexistent dans les dissolutions à l'état anhydre, d'autres à différents degrés d'hydratation. Il suit de là que les abaissements atomiques correspondant aux différents états d'hydratation d'un même sel doivent aussi être à peu près égaux entre eux.

Si ces conclusions sont vraies, d'une manière générale, elles offrent un moyen de reconnaître, lorsque $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont décroissants, si c'est le sel même ou un de ses hydrates qui se trouve dans la dissolution à l'état partiellement décomposé.

Pour $M = 1$ et $M = 20$ (tableaux XXXVII et XXXVIII), les formules (V) et (VI) donnent (142, poids atomique de $Na^2SO^4$)

$$H_r^{(c)} \geqq 0,300 \times 142 - \frac{18 \times r \times 0,3}{100},$$

$$H_s^{(c)} \leqq 0,225 \times 142 - \frac{18 \times s \times 4,5}{100},$$

ou, en effectuant les calculs,

$$H_r^{(c)} \geqq 42,60 - 0,054\,r,$$

$$H_s^{(c)} \leqq 31,95 - 0,810\,s.$$

On voit que, si l'on admet que la dissolution de sulfate neutre de soude ne contient qu'un mélange de différents hydrates de ce sel, les abaissements $H_r^{(c)}$ et $H_s^{(c)}$ ne peuvent pas être approximativement égaux, quelles que soient les valeurs attribuées à $r$ et à $s$.

D'après le tableau XXXIX, pour $M = 0,62$ et $M = 7,43$,

on trouve

$$H_r^{(d)} \geqq 339 - 0,266r,$$

$$H_s^{(d)} \leqq 311 - 2,927s.$$

Pour le sulfate de potasse, nous avons trouvé

$$H^{(e)} = 35,0 \text{ à } 39,0; \quad H^{(d)} = 292.$$

En supposant $s = 0$, ce qui est l'hypothèse la plus favorable que nous puissions faire, nous aurions, pour le sulfate de soude anhydre,

$$H^{(e)} \leqq 31,95; \quad H^{(d)} \leqq 311.$$

Pour $H^{(d)}$, l'accord avec le sulfate de potasse pourrait être considéré comme satisfaisant; quant à $H^{(c)}$, l'incertitude pour le sulfate de potasse est trop grande pour qu'on puisse rien conclure de certain de la comparaison (1).

Il semble cependant, d'après ce qui précède, que la dissolution de sulfate de soude ne contient pas uniquement un mélange de deux hydrates de ce sel, mais que *le sel lui-même est modifié, du moins partiellement, par l'action de l'eau ou la variation de température.* Quant à l'espèce d'altération physique ou chimique que subirait le sulfate de soude en dissolution, les données suffisantes nous manquent pour faire aucune hypothèse à cet égard. Seulement, pour nous rendre compte de la décroissance des rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$, nous devons supposer que *la dissolution contient un mélange de combinaisons dont les proportions relatives varient avec la concentration et la température de la dissolution* (2).

(1) Il ne serait pas impossible, du reste, que, pour le sulfate de potasse, le rapport $\frac{D}{M}$ fût aussi un peu décroissant (*voir* le tableau XXXIII).

(2) J'ai montré ailleurs (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1324) qu'il existe deux variétés de sulfate de soude à l'état solide.

[redacted]



Les coordonnées du point d'intersection de la courbe des C et de celle des $t$ (déterminées de la même manière que pour le chlorure de sodium) sont [1]

$$\mu = 2,04; \quad \tau = -0°,57.$$

*Azotates de soude et d'ammonium.*

On ne connaît pas d'hydrate de ces sels.

Les résultats des expériences sur la congélation de leurs dissolutions aqueuses sont consignés dans les tableaux XL à XLIII. Je n'ai pas réussi à faire congeler, sans précipitation de sel, les dissolutions sursaturées d'azotate d'ammonium M = 80 à 90.

**Tableau XL** (Rüdorff).

*Azotate de soude.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| | ° | |
| 1 | 0,4 | 0,400 |
| 2 | 0,75 | 0,375 |
| 4 | 1,5 | 0,375 |
| 6 | 2,35 | 0,391 |
| 8 | 2,9 | 0,362 |
| 10 | 3,6 | 0,360 |
| 12 | 4,35 | 0,363 |
| 14 | 4,9 | 0,350 |
| 16 | 5,65 | 0,355 |

**Tableau XLI** (Rüdorff).

*Azotate d'ammonium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| | ° | |
| 1 | 0,4 | 0,400 |
| 2 | 0,8 | 0,400 |
| 4 | 1,55 | 0,387 |
| 6 | 2,3 | 0,383 |
| 8 | 3,0 | 0,375 |
| 10 | 3,65 | 0,365 |
| 12 | 4,55 | 0,379 |

(1) Les courbes sont supposées *droites* entre les abscisses M = 1,24 et 2,48. J'ai pris C = 0°,36 et 0,68. Ces valeurs de C sont déduites des températures de congélation « à l'état d'agitation » tirées du Mémoire de Despretz. Je les ai choisies de préférence à celles qu'on déduirait des tableaux XXXVII et XXXVIII, parce qu'elles sont un peu plus voisines de zéro. Pour les dissolutions salines peu concentrées, la température de congélation spontanée est très-souvent la même que la véritable température de congélation; il va sans dire qu'elle ne peut jamais être supérieure à cette dernière.

[redacted]



**Tableau XLII.**

*Azotate de soude.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 12 | $4^{\circ},25$ | 0,354 |
| 20 | 6,7 | 0,335 |
| " | 6,7 | 0,335 |
| 30 | 9,7 | 0,323 |
| 40 | 12,7 | 0,318 |
| 50 | 15,7 | 0,314 |
| " | 15,4 | 0,308 |
| " | 15,4 | 0,308 |
| 60* | 18,8 | 0,313 |
| " | 18,6 | 0,310 |
| 70* | 21,55 | 0,308 |
| " | 21,8 | 0,311 |

**Tableau XLIII.**

*Azotate d'ammonium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 2 | $0^{\circ},83$ | 0,415 |
| 5 | 2,03 | 0,406 |
| 6 | 2,4 | 0,400 |
| 10 | 3,85 | 0,385 |
| 12 | 4,55 | 0,379 |
| 20 | 6,9 | 0,345 |
| 30 | 9,35 | 0,312 |
| " | 9,35 | 0,312 |
| 40 | 11,75 | 0,294 |
| 50 | 13,6 | 0,272 |
| 60 | 15,6 | 0,260 |
| 70,24 | 17,4 | 0,248 |

D'après les tableaux XLII et XLIII, on voit que les rapports $\frac{C}{M}$ sont sensiblement décroissants. Ce fait n'aurait pas échappé à M. Rüdorff s'il avait fait une ou deux expériences avec des dissolutions plus concentrées.

Comme pour le sulfate de soude, et pour les mêmes raisons, je crois, d'après ces résultats, que les azotates de soude et d'ammonium en dissolution aqueuse sont modifiés, du moins partiellement, par l'action de l'eau ou le changement de température.

Pour l'azotate de soude, le rapport $\frac{C}{M}$ est sensiblement constant à partir de $M = 50$ (tableau XLII). Il paraîtrait, d'après cela, que dans ces dissolutions plus concentrées, aux températures plus basses auxquelles elles se congèlent, le sel préexiste uniquement à l'état d'azotate de soude anhydre. Ce qui confirme cette manière de voir, c'est qu'en

prenant la moyenne des valeurs de $\frac{C}{M}$ à partir de $M = 50$, on trouve $h^{(c)} = 0,310$; d'où (85, poids atomique de $NaAzO^3$)

$$H^{(c)} = 0,310 \times 85 = 26,4,$$

*valeur très-voisine de celle que nous avons trouvée pour l'abaissement atomique de l'azotate de potasse*, savoir :

$$H^{(c)} = 27,0.$$

Pour l'azotate d'ammonium, le rapport $\frac{C}{M}$ décroît indéfiniment. Même s'il devenait constant pour des valeurs de M plus grandes que 70,24 (tableau XLIII), on aurait $h^{(c)} \leqq 0,248$; d'où (80, poids atomique de $AzH^4AzO^3$)

$$H^{(c)} \leqq 0,248 \times 80,$$

ou

$$H^{(c)} \leqq 19,8,$$

valeur très-inférieure à celles trouvées pour les azotates de potasse et de soude.

D'après cela, il est permis de supposer que *l'azotate d'ammonium n'existe pas du tout en dissolution aqueuse*, ou bien que *sa constitution chimique n'est pas analogue à celle des azotates de potasse et de soude.*

Il est à remarquer cependant que, jusque vers $M = 20$, l'azotate d'ammonium, dont le poids atomique est un peu plus petit que celui de l'azotate de soude, abaisse un peu plus le point de congélation.

### *Carbonate de soude.*

De même que le sulfate de soude, le carbonate de soude cristallise, au-dessous de 33 degrés environ, avec 10 atomes d'eau. Dans la dissolution refroidie jusqu'à — 20 degrés,

[redacted]



il peut se former des cristaux à 15 atomes d'eau (Jacquelain).

Le carbonate de soude anhydre, traité avec l'eau à la température ordinaire, s'échauffe assez fortement. J'ai observé un dégagement de chaleur considérable, même vers 40 degrés.

Les résultats des expériences sur la congélation et le maximum sont résumés dans les tableaux XLIV à XLVI.

**Tableau XLIV** (Desprets).

*Carbonate de soude.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 0,62 | 0°,24 | 0,387 |
| " | 0,24 | 0,387 |
| 1,24 | 0,46 | 0,371 |
| " | 0,49 | 0,394 |
| 2,48 | 0,95 | 0,383 |
| " | 0,95 | 0,388 |

**Tableau XLV.**

*Carbonate de soude.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0°,4 | 0,400 |
| 2 | 0,8 | 0,400 |
| 3 | 1,2 | 0,400 |
| 4 | 1,55 | 0,388 |
| 4,53 | 1,73 | 0,382 |
| 5 | 1,85 | 0,370 |
| 6 * | 2,2 | 0,367 |
| 8 * | 2,8 | 0,350 |

**Tableau XLVI** (Desprets).

*Carbonate de soude.*

| M | $t$ | D | $\frac{D}{M}$ | D Moyenne. | $\frac{D}{M}$ Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,71* | − 6°,99 | 10°,97 | 2,962 | 11°,01 | 2,967 |
| " | − 7,03 | 11,03 | 2,973 | | |
| 7,43* | −17,19 | 21,19 | 2,852 | 22,30 | 2,866 |
| " | −17,40 | 21,40 | 2,880 | | |

Comme pour le sulfate de soude, les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont

[redacted]



décroissants. En admettant que dans les dissolutions très-concentrées le carbonate de soude pût exister sans subir de transformation partielle physique ou chimique, on aurait, d'après le tableau XLV (106, poids atomique de $Na^2CO^3$),

$$H^{(c)} \leqq 0,350 \times 106,$$

ou

$$H^{(c)} \leqq 37,1;$$

et, d'après le tableau XLVI,

$$H^{(d)} \leqq 2,866 \times 106,$$

ou

$$H^{(d)} \leqq 304.$$

Cette valeur de $H^{(d)}$ s'accorderait avec celle trouvée pour le carbonate de potasse. Mais il est très-probable que les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont décroissants bien au delà de $M = 8$.

En considérant la courbe des C comme droite, entre les abscisses $M = 1,24$ et $2,48$, et la courbe des $t$ comme droite entre les abscisses $M = 0$ et $3,71$ (tableaux XLIV et XLVI), on trouve, pour les coordonnées du point d'intersection,

$$\mu = 1,55, \quad \tau = -0^{\circ},60.$$

*Azotate de baryum, de strontium, de calcium et de plomb.*

Les azotates de plomb et de baryum sont anhydres. L'azotate de strontium cristallise de sa dissolution concentrée chaude à l'état anhydre, et de sa dissolution froide, moins concentrée à l'état de $Sr(AzO^3)^2$, $2H^2O$. L'azotate de cal-

[redacted]



cium cristallise avec $2H^2O$; ces cristaux sont très-déliquescents.

**Tableau XLVII.**

*Azotate de baryum.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| | 0 | |
| 2,25 | 0,4 | 0,178 |
| 4,5 | 0,7 | 0,156 |

**Tableau XLVIII.**

*Azotate de strontium.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| | 0 | |
| 10 | 2,0 | 0,200 |
| 20 | 3,7 | 0,185 |
| 25 | 4,6 | 0,184 |
| 30 | 5,3 | 0,177 |
| 35* | 6,25 | 0,179 |

**Tableau XLIX.**

*Azotate de plomb.*

| M | C | $\frac{C}{M}$ |
|---|---|---|
| | 0 | |
| 8 | 0,9 | 0,113 |
| 12 | 1,2 | 0,100 |
| 16 | 1,5 | 0,094 |
| 24 | 2,0 | 0,083 |
| 32 | 2,5 | 0,078 |

J'ai trouvé le rapport $\frac{C}{M}$ décroissant pour les azotates de plomb, de baryum et de strontium (tableaux XLVII à XLIX). D'après les expériences de M. Rüdorff ([1]), le rapport $\frac{C}{M}$ serait constant pour l'azotate de calcium; il en a conclu que ce sel préexiste en dissolution à l'état anhydre. Je ne crois pas qu'il en soit ainsi. L'azotate de calcium anhydre développe une quantité de chaleur très-considérable au contact de l'eau. Si ce sel peut exister en dissolution aqueuse, il semble donc que ce doit être à l'état hydraté. Des expériences faites avec des dissolutions plus concentrées que celles employées par M. Rüdorff montreraient,

([1]) *Poggend. Ann.*, t. CXIV.

je crois, que le rapport $\frac{C}{M}$ est *croissant* (ainsi que je l'ai trouvé pour le carbonate de potasse), ou bien *décroissant* (comme pour les azotates de baryum et de strontium).

*Potasse caustique.*

L'hydrate de potasse, KHO, s'échauffe très-fortement, comme on sait, au contact de l'eau. La dissolution chaude concentrée dépose par le refroidissement des cristaux à $2H^2O$. La dissolution concentrée développe une quantité de chaleur considérable lorsqu'on l'étend d'eau.

Les résultats des expériences sur la congélation et le maximum sont résumés dans les tableaux L et LI; M désigne la proportion pour 100 d'eau de la combinaison KHO.

**Tableau L** (Rüdorff).

*Potasse caustique.*

| $p$ | M | $M_1$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2,361 | 3,924 | 1°,45 | 0,614 | 0,395 |
| 6,4 | 3,968 | 6,681 | 2,55 | 0,643 | 0,382 |
| | 6,720 | 11,502 | 4,50 | 0,670 | 0,390 |
| 5,3 | 6,983 | 11,966 | 4,75 | 0,680 | 0,397 |
| | 9,345 | 16,282 | 6,6 | 0,706 | 0,404 |

**Tableau LI** (Despretz).

*Potasse caustique.*

| $p$ | M | $t$ | D | $\frac{D}{M}$ | D Moyenne. | $\frac{D}{M}$ Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,6 | 3,71 | − 5°,75 | 9°,75 | 2,628 | 9,64 | 2,599 |
| | | − 5,53 | 9,53 | 2,569 | | |
| | 7,43 | −15,83 | 19,83 | 2,669 | 19,95 | 2,685 |
| | | −15,41 | 19,41 | 2,612 | | |
| | | −16,52 | 20,52 | 2,759 | | |

[redacted]



Les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont croissants. M. Rüdorff a conclu de ses expériences (tableau L) que la dissolution de potasse contient l'hydrate $KHO, 2H^2O$. Ce qui est plus probable, c'est que les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates, car les valeurs de $\rho$ sont différentes les unes des autres et supérieures à 2.

Pour $M = 9,345$ et $2,361$ (tableau L), on a, d'après les formules (V) et (VI) (56, poids atomique de KHO),

$$H_r^{(c)} \geqq 39,54 - 1,188r,$$

$$H_s^{(c)} \leqq 34,38 - 0,261s.$$

On trouve de même, d'après le tableau LI,

$$H_r^{(d)} \geqq 150,4 - 3,59r,$$

$$H_s^{(d)} \leqq 145,5 - 1,74s.$$

Puisque déjà à la température ordinaire la dissolution concentrée dépose des cristaux à $2H^2O$, on ne peut guère attribuer à $s$ une valeur inférieure à 2. En posant $s = 2$, il vient

$$H_2^{(c)} \leqq 33,9,$$

$$H_2^{(d)} \leqq 142.$$

Ces valeurs des abaissements atomiques rappellent celles trouvées pour les chlorures, bromures et iodures alcalins.

En considérant la courbe des C comme droite entre $M = 0$ et $3,968$ (tableau L) [1], et celle des $t$ comme droite entre $M = 0$ et $3,71$ (tableau LI), on trouve

$$\mu = 2,04, \quad \tau = -1°,30;$$

d'où

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}} = 4,08.$$

---

[1] Il paraît, d'après la colonne $\frac{C}{M_2}$ (tableau L), que la valeur de C est un peu trop élevée pour $M = 2,361$. C'est pourquoi j'ai choisi $M = 3,968$.

[redacted]



*Soude caustique.*

La dissolution de soude caustique peut déposer vers zéro des cristaux dont la composition, suivant les analyses de M. Hermes, est exprimée par la formule $2(NaHO), 7H^2O$. Desséchés dans le vide, ces cristaux perdent $4H^2O$, et il reste $2(NaHO), 3H^2O$ (¹).

Le tableau LII contient, d'après les expériences de M. Rüdorff, les abaissements du point de congélation des dissolutions de soude caustique. M désigne la proportion de NaHO pour 100 d'eau.

**Tableau LII** (Rüdorff).

*Soude caustique.*

| $p$ | M | $M_{1\frac{1}{2}}$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_{1\frac{1}{2}}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | o | | |
| 0,9 | 1,333 | 2,260 | 1,15 | 0,863 | 0,508 |
| | 2,083 | 3,538 | 1,8 | 0,864 | 0,508 |
| | 4,950 | 8,585 | 4,3 | 0,869 | 0,501 |
| 2,7 | 7,068 | 12,428 | 6,25 | 0,884 | 0,503 |
| | 7,532 | 13,282 | 6,85 | 0,909 | 0,517 |
| | 10,376 | 18,699 | 9,6 | 0,925 | 0,513 |

M. Rüdorff a pensé que, dans les dissolutions de soude caustique, il se trouve la combinaison $2(NaHO), 3H^2O$, ce qui exigerait $p = 1\frac{1}{2}$. Mais cela n'est guère probable, puisque, vers zéro, il se sépare de la dissolution l'hydrate plus riche $2(NaHO), 3H^2O$. On peut supposer que les dissolutions contiennent un mélange de ces deux hydrates. On aurait alors $r = 3\frac{1}{2}$ et $s = 1\frac{1}{2}$, et, d'après les formules (V) et (VI), pour M = 10,376 et 2,083 (tableau LII) (40, poids atomique de NaHO),

$$H^{(c)}_{3\frac{1}{2}} \geqq 31,0, \quad H^{(c)}_{1\frac{1}{2}} \leqq 34,1.$$

(¹) *Poggend. Ann.*, t. CXIX, p. 170.

[redacted]



Quelles que soient du reste les valeurs de *r* et de *s*, il est évident que les *abaissements atomiques sont à peu près les mêmes pour la soude et la potasse caustique.*

### *Ammoniaque.*

La solution saturée, refroidie à — 40 degrés, dépose des cristaux en aiguilles.

Les résultats des expériences de M. Rüdorff sur la température de congélation sont résumés dans le tableau LIII. M désigne la proportion de la combinaison hypothétique $(AzH^4)HO$.

**Tableau LIII** (Rüdorff).

*Ammoniaque.*

| M | $M_{\frac{1}{2}}$ | C | $\frac{C}{M}$ | $\frac{C}{M_{\frac{1}{2}}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3,372 | 4,266 | 1°,8 | 0,534 | 0,421 |
| 5,818 | 7,410 | 3,15 | 0,541 | 0,425 |
| 7,775 | 10,016 | 4,25 | 0,547 | 0,424 |
| 12,799 | 16,620 | 7,0 | 0,547 | 0,421 |

M. Rüdorff a considéré le rapport $\frac{C}{M_{\frac{1}{2}}}$ comme constant, et il en a conclu que, dans la dissolution d'ammoniaque, il préexiste la combinaison $AzH^4O + 2HO$ ($O = 8$).

Si pour les deux premières dissolutions (tableau LIII), M. Rüdorff avait trouvé $C = 1,84$, au lieu de 1,8, et $C = 3,18$ au lieu de 3,15, le rapport $\frac{C}{M}$ aurait été rigoureusement constant pour les quatre valeurs de M. Comme ces petites différences dans les valeurs de C rentrent complétement dans la limite des erreurs d'expérience, il est

plus naturel d'admettre que c'est le rapport $\frac{C}{M}$, et non le rapport $\frac{C}{M_{\frac{1}{2}}}$, qui est constant.

D'après les expériences sur la congélation, ce serait donc la combinaison $(AzH^4)HO$, analogue à KHO et NaHO, qui préexisterait dans la solution d'ammoniaque.

D'un autre côté, d'après le tableau LIII, $h^{(c)} = 0,542$ $\left(\text{moyenne des valeurs de } \frac{C}{M}\right)$, d'où (35, poids atomique de $(AzH^4)HO$,

$$H^{(c)} = 0,542 \times 35 = 19,0.$$

Cet abaissement atomique est très-différent de ceux que nous avons trouvés pour la potasse et la soude; on peut en conclure que *la constitution de la solution d'ammoniaque n'est probablement pas analogue à celle des solutions de potasse et de soude caustique.*

---

Les expériences sur la température de congélation des dissolutions contenant un mélange de deux sels ainsi que les conclusions générales qu'on peut déduire de l'ensemble de ce travail feront l'objet d'un troisième Mémoire.

---

[redacted]



## NOTE SUR L'ACTION DU CHLORE SUR L'ALDÉHYDE;

PAR M. AD. WURTZ.

En 1857, j'ai publié, dans ces *Annales*, 3e série, t. XLIX, p. 58, une courte Notice sur l'action du chlore sur l'aldéhyde et sur le chlorure d'acétyle. Ayant exposé de l'aldéhyde à la lumière diffuse dans de grands vases remplis de chlore sec, j'ai pu séparer du produit de la réaction une petite quantité d'un liquide bouillant entre 50 et 60 degrés et se décomposant par l'eau, de manière à former de l'acide acétique et de plus un corps $C^4H^7ClO^2$, bouillant vers 120 degrés.

Ces résultats ayant été contestés par MM. Kræmer et Pinner (1), j'ai repris mes expériences dans le cours de l'été dernier, et je suis en mesure de maintenir l'exactitude des résultats que j'ai annoncés.

Je me suis d'abord placé dans les conditions indiquées plus haut : j'ai suspendu des tubes renfermant de l'aldéhyde, dans de grands ballons remplis de chlore et exposés à une lumière diffuse peu intense. La réaction est énergique, et l'on voit quelquefois l'aldéhyde entrer en ébullition. Lorsqu'elle est terminée, on parvient à séparer du produit de petites quantités d'un liquide passant entre 50 et 60 degrés, et qui donnent de l'acétyle en se décomposant par l'eau, sans pourtant disparaître entièrement. Le corps $C^4H^7ClO^2$ se forme en plus grande quantité.

Le chlorure d'acétyle étant très-volatil, il était probable que l'atmosphère décolorée des ballons devait en renfermer une certaine quantité à l'état de vapeur. Pour s'en assurer, on a déplacé, par un courant d'air sec, l'air de ces ballons, en le faisant traverser, bulle à bulle, un tube de Liebig rempli d'eau. On a obtenu ainsi un liquide aqueux très-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIII, p. 328.

[redacted]



acide, qui a été exactement neutralisé par le carbonate de potasse. La liqueur ayant été évaporée à siccité, on a repris le résidu sec par l'alcool, on a filtré et l'on a évaporé la solution alcoolique qui devait renfermer de l'acétate de potassium. En effet, distillée avec de l'acide sulfurique étendu, le nouveau résidu a fourni une liqueur acide qui, neutralisée exactement et concentrée, a donné, avec le nitrate d'argent, un précipité d'acétate d'argent. Le procédé opératoire qui vient d'être décrit exclut la possibilité d'une formation d'acide acétique par oxydation de l'aldéhyde, qui aurait échappé à la réaction, objection qui avait été élevée par MM. Kræmer et Pinner.

Mais il faut avouer, d'un autre côté, qu'il ne se forme qu'une petite quantité de chlorure d'acétyle dans les conditions qui ont été indiquées.

La réaction est trop vive, surtout si les flacons sont exposés à la lumière, et l'aldéhyde se polymérise en grande partie. Pour modérer la réaction, j'ai eu l'idée de mélanger l'aldéhyde avec dix fois son poids de perchlorure de carbone, $CCl^4$. Ce mélange, refroidi à zéro dans un vase de verre renfermant de l'eau glacée, a été exposé au soleil en même temps qu'on y dirigeait un courant de chlore sec. Au commencement, le chlore est absorbé avec avidité; l'action se ralentit ensuite, et le liquide finit par se colorer en jaune. Si l'on arrête alors l'opération, on peut constater dans le liquide la présence du chlorure d'acétyle et du composé $C^4H^7ClO^2$, que j'avais isolé dans mes expériences antérieures, et que M. Maxwell Simpson a obtenu depuis, en combinant l'aldéhyde avec le chlorure d'acétyle. Pour séparer ces deux liquides du chlorure de carbone, on commence par décolorer le liquide en l'agitant avec du mercure, en même temps qu'on le refroidit avec soin [1]; puis on le soumet à

[1] Il renferme des quantités notables de chlore en dissolution.

Le chlorure de carbone et le chloroforme possèdent, en effet, ainsi que M. Grimaux l'a constaté récemment, la propriété de dissoudre des quantités notables de chlore.

[redacted]



la distillation. Le liquide dégage du gaz chlorhydrique et commence à bouillir au-dessous de 50 degrés.

Le thermomètre s'élève plus ou moins rapidement à 77 degrés, point d'ébullition du chlorure de carbone. Dans une opération où 20 grammes d'aldéhyde mélangée avec 200 grammes de chlorure de carbone avaient été traités par le chlore, j'ai recueilli, après plusieurs distillations fractionnées, 20 grammes d'un liquide bouillant au-dessous de 70 grammes. C'était un mélange de chlorure d'acétyle et de chlorure de carbone, ce dernier en excès. On n'en a retiré que 2 grammes d'un liquide présentant le point d'ébullition du chlorure d'acétyle. Dans d'autres expériences, la proportion était un peu plus favorable. Mais il est très-difficile de débarrasser entièrement ce chlorure d'acétyle du chlorure de carbone qu'il entraîne.

On a constaté d'ailleurs qu'il se décompose par l'eau, avec dégagement de chaleur, en acide acétique et en acide chlorhydrique. Lorsqu'on y ajoute de l'aniline, on observe une réaction très-vive : il se forme de l'acétanilide qu'on a purifiée par cristallisation dans l'alcool. L'analyse a démontré la pureté de ce corps, dont le point de fusion a été trouvé de 113 degrés. Gerhardt indique 112 degrés. Voici les résultats que ce corps a donnés à l'analyse :

$0^{gr},2340$ de matière ont donné $0^{gr},1435$ d'eau et $0^{gr},608$ d'acide carbonique.

En centièmes :

| | Théorie. | Expérience. |
|---|---|---|
| Carbone .......... | 71,11 | 70,86 |
| Hydrogène ........ | 6,66 | 6,81 |

Les faits qui viennent d'être exposés ne laissent aucun doute sur la formation du chlorure d'acétyle dans l'action du chlore sur l'aldéhyde. Mais il s'en faut que ce corps soit l'unique ou même le principal produit de la réaction. Quand le chlorure de carbone a distillé, il reste un liquide dont le point d'ébullition s'élève peu à peu. Je n'ai pas

étudié les produits les moins volatils, mais j'ai isolé, par des distillations fractionnées, le corps $C^4H^7ClO^2$, qui bout vers 120 degrés.

En voici l'analyse :

0gr,229 ont donné 0gr,1217 d'eau et 0gr,3305 d'acide carbonique;
0gr,4285 ont donné 0gr,4975 de chlorure d'argent;
0gr,5415 ont donné 0gr,6255 de chlorure d'argent.

En centièmes :

| | Théorie. | Expérience. | |
|---|---|---|---|
| Carbone ..... | 39,18 | 39,25 | |
| Hydrogène ... | 5,71 | 5,89 | |
| Chlore ....... | 28,98 | 28,71 | 28,56 |
| Oxygène ..... | 26,13 | » | » |
| | 100,00 | | |

Ces analyses, parfaitement correctes, établissent l'identité du corps chloré dont il s'agit avec celui qu'a obtenu depuis M. Maxwell Simpson. MM. Kræmer et Pinner ont émis l'idée que ce corps était une combinaison d'aldéhyde et d'aldéhyde monochlorée, combinaison qu'ils représentent par la formule

$$CH^2Cl\text{-}CHO + CH^3\text{-}CHO.$$

Ils considèrent cette formule comme *évidente à première vue*. Il n'en est pas ainsi. Le corps en question est une combinaison de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde :

$$CH^3\text{-}COCl + CH^3\text{-}CHO.$$

Ce qui le prouve, c'est le dédoublement que lui fait subir l'action de l'eau.

Il tombe au fond de ce liquide, et, au bout de quelques jours, il s'y dissout complétement. On peut constater dans le liquide aqueux la présence de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique et d'un corps réduisant le nitrate d'argent et exhalant une odeur très-pénétrante (aldéhyde ou un de

[redacted]



ses dérivés, paraldéhyde, aldéhyde crotonique). Voici les détails d'une des expériences que j'ai faites à ce sujet.

5 grammes du liquide chloré ayant été traités par l'eau, il n'est resté, au bout de deux jours, que $0^{gr},3$ d'un produit non dissous. Le liquide fortement acide a été neutralisé par la potasse, la solution a été évaporée et reprise par l'alcool : il est resté $1^{gr},48$ de chlorure de potassium.

La solution alcoolique a été évaporée, et le résidu a été distillé avec de l'acide sulfurique étendu. Le liquide distillé a fourni $4^{gr},2$ d'acétate d'argent, renfermant une petite quantité de chlorure et d'un composé argentique réductible à 100 degrés. Après avoir purifié ce sel par cristallisation dans l'eau bouillante, on en a obtenu finalement $3^{gr},2$. Il a donné à l'analyse 64,85 pour 100 d'argent. La théorie exige 64,67 pour 100.

L'acide chlorhydrique et l'acide acétique formés par l'action de l'eau sur le corps chloré, $C^4H^7ClO^2$, proviennent du dédoublement du chlorure d'acétyle que renferme ce corps chloré. En envisageant ce dernier comme un composé de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde, on peut exprimer sa constitution par l'une ou l'autre des formules suivantes :

```
 CH³        CH³
  |          |
  CH         CHO
 / \         | |
O   O        CClO
 \ /         |
  CCl        CH³
  |
  CH³
```

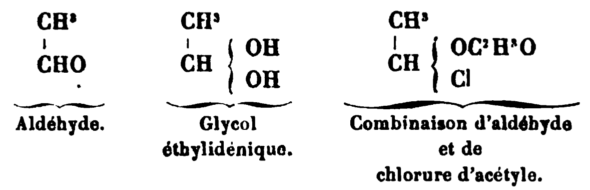
Dans la première, les deux molécules sont liées par 2 atomes d'oxygène; dans la seconde, par un atome d'oxygène et par un atome de carbone.

La stabilité relative du composé, qui peut être distillé sans altération à 120 degrés, serait un argument à invoquer en faveur de la seconde formule. Toutefois, on peut faire encore une autre hypothèse sur la constitution du

[redacted]



corps chloré dont il s'agit. On peut l'envisager comme la chloracétine du glycol éthylidénique, dont l'aldéhyde est l'anhydride :




Aldéhyde. Glycol éthylidénique. Combinaison d'aldéhyde et de chlorure d'acétyle.

Le mode de formation et le dédoublement par l'eau du composé dont il s'agit appuient également cette dernière hypothèse.

## SUR LES GAZ DES SOLFATARES;

**Par M. GORCEIX.**

(Lettre à M. Charles Sainte-Claire-Deville.)

Suivant vos instructions, je me suis arrêté à Naples pour visiter le Vésuve et les champs Phlégréens.

Grâce à vos obligeantes lettres de recommandation, j'ai reçu partout le plus bienveillant accueil.

M. Mauget étant absent, c'est M. Diego Franco qui, sur l'invitation de M. Palmieri, s'est chargé de me montrer tout ce que les environs de Naples ont de curiosités naturelles. C'est avec la plus charmante bienveillance que M. Franco a bien voulu me servir de guide, et je ne saurais trop vous dire combien a été grande son obligeance. MM. Guiscardi et Scacchi s'étaient d'ailleurs mis à ma disposition.

Dimanche dernier, je suis allé voir M. Mauget à Telese, province de Benevento, à 60 ou 70 kilomètres de Naples, sur la ligne de Foggia. Il m'a chargé de vous annoncer qu'il vous enverra une série d'analyses faites sur les gaz qui s'échappent des eaux minérales de Telese.

[redacted]



Ces eaux sourdent au milieu d'un tuf ponceux que recouvrent des couches tertiaires dont on aperçoit très-nettement les affleurements sur les flancs des collines.

Elles sont plus sulfureuses que celles de Santa-Lucia, et sont remarquables par les torrents d'acide carbonique qui s'échappent au milieu des prairies et des fontaines où l'on puise l'eau pour la boisson.

Le gaz recueilli dans l'une des piscines m'a donné, dans une analyse sommaire, la composition suivante :

| | |
|---|---|
| HS ........................... | 5,1 |
| $CO^2$ ........................... | 90,4 |
| Résidu non combustible......... .. | 4,5 |

La quantité d'hydrogène sulfuré trouvée doit être trop grande, car là, comme dans tous les autres essais, j'ai vu apparaître, avec l'acétate de plomb, un précipité blanc d'autant plus abondant qu'on agitait davantage le tube.

J'aurais désiré commencer mes explorations par le Vésuve; mais les occupations de M. Franco ne lui ont permis de m'y accompagner que mercredi soir. Nous avons consacré les autres jours à revoir Castellamare, Torre-del-Greco, Chialamone et les champs Phlégréens.

Je changerai donc l'ordre chronologique de mes excursions, pour en commencer le récit par le Vésuve.

Mercredi soir, nous sommes allés coucher à l'Observatoire, et le lendemain matin, à 5 heures, nous étions au cône Adanlef.

Grâce à un vent du sud qui chassait les fumées, nous avons pu examiner le cratère.

C'était la première fois depuis l'éruption de 1868, m'a dit M. Franco, qu'il lui était possible de le faire. Le fond du cratère ne présente ni cône, ni bouche d'éruption; les flancs tapissés de dépôts jaune, rouge, orangé, ne laissent échapper des fumées aqueuses que sur les parties supérieures. Des émanations sèches d'acide chlorhydrique et

sulfureux, le premier semblant dominer beaucoup, se font sentir surtout du côté de la partie nord-est. Ces émanations nous ont empêchés de faire le tour du cratère en suivant le sommet. A l'aide d'un aspirateur, nous avons pu constater la présence de l'acide carbonique dans toutes les émanations aqueuses, tandis que l'eau de chaux ne se troublait nullement lorsque notre tube était placé dans des émanations sèches.

Les fissures qui s'étaient ouvertes le long du cône sont complétement fermées à sa partie inférieure; à la partie supérieure, elles ne sont plus représentées que par de petites fentes à émanations sèches, où nous avons constaté, comme dans les fumerolles sèches du cratère, l'absence de l'acide carbonique.

Le thermomètre, plongé dans une de ces fentes, est monté à 225 degrés; l'acide chlorhydrique semblait y dominer.

La lave continue à donner, à la partie supérieure, des fumerolles rougissant fortement le papier de tournesol.

Dans une couche communiquant avec le canal placé sous une coulée de lave, le gaz s'échappe avec violence et rejette dans l'air le sable et les petites pierres qu'on y lance. La température de cette fumerolle aqueuse est de 128 degrés, celle de l'air étant de 24 degrés.

Le gaz recueilli avec l'aspirateur contenait des quantités notables d'acide carbonique. En effectuant la descente de la montagne du côté de Pompéi, j'ai pu voir les derniers restes de l'ancien cratère.

La grande solfatare que nous avons visitée le 20 juillet est dans un état assez remarquable d'activité. De la bouche principale, s'échappe, avec bruit, un mélange de vapeur d'eau, d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique et d'air. Les parois de la cavité sont tapissées de soufre et de cristaux orangés de sulfure d'arsenic.

Malgré nos tentatives, nous n'avons pu déterminer exac-

[redacted]



tement la température; un thermomètre, placé aussi loin que possible dans la bouche, nous a donné des températures variant entre 110 et 120 degrés. N'ayant pu examiner avec assez de soin cette si intéressante partie des champs Phlégréens, nous y sommes revenus hier samedi 24 juillet. Malheureusement, en voulant, dans un moment de calme, pénétrer à l'entrée de la bouche pour mesurer la température, j'ai été repoussé par une bouffée de vapeur, et, notre thermomètre ayant été brisé, nous n'avons pu déterminer les températures.

GRANDE SOLFATARE.

*20 juillet.*

Température de 110 à 120 degrés.

| | |
|---|---|
| HS | 7,0 |
| $CO^2$ | 88,8 |
| Oxygène | 0,7 |
| Azote | 4,5 |

*24 juillet.*

| | |
|---|---|
| HS | 5,0 |
| $CO^2$ | 80,0 |
| Oxygène | 2,7 |
| Azote | 12,3 |

A droite de la grande solfatare se trouvent, à une petite distance, de nombreux centres d'émanations dont les bouches sont tapissées par des cristaux de soufre. Le 20 juillet, la température de l'une de ces bouches était de 95 degrés.

Le 25, la moyenne de deux analyses m'a donné pour composition du gaz :

| | |
|---|---|
| HS | 10,0 |
| $CO^2$ | 73,3 |
| Oxygène | 3,0 |
| Azote | 13,7 |

La grotta di Zolfo est aussi le centre d'émanations d'hydrogène sulfuré qui avaient disparu lorsque M. Fouqué la visita en 1865.

Ces dégagements s'effectuent dans la mer, à l'entrée de la grotte et à l'intérieur; les parois sont tapissées de cristaux d'alun.

Températures : de l'air, 30 degrés; de l'eau, 27 degrés.

| | | |
|---|---|---|
| Gaz recueilli à l'entrée.... | HS........... | 4,7 |
| | $CO^2$........... | 88,2 |
| | Oxygène....... | 0,7 |
| | Gaz comb. + Az. | 6,4 |
| Gaz recueilli à l'intérieur... | HS........... | 5,7 |
| | $CO^2$........... | 87,8 |
| | Oxygène....... | 0,7 |
| | Gaz comb. + Az. | 5,8 |

Le résidu brûlait, mais très-faiblement.

Aux Stufe di San Germano, au lac d'Agnano, nous avons exécuté une série d'essais sommaires.

Les dégagements des Stufe sont toujours sulfurés, mais nous n'avons pu doser l'hydrogène sulfuré.

20 *juillet*.

Température, 25 degrés.

| | | |
|---|---|---|
| E | HS........................ | traces |
| | $CO^2$........................ | 29,5 |
| | Oxygène.................... | 13,2 |
| | Azote...................... | 57,3 |

Température, 96 degrés.

| | | |
|---|---|---|
| C | HS........................ | traces |
| | $CO^2$........................ | 41,4 |
| | Oxygène.................... | 12,0 |
| | Azote...................... | 47,6 |

*24 juillet.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| A | | $CO^2$ | 83,3 |
| | | Oxygène | 4,1 |
| | | Azote | 12,6 |
| B | | HS | traces |
| | | $CO^2$ | 86,9 |
| | | Oxygène | 2,0 |
| | | Azote | 11,1 |
| D | | $CO^2$ | 31,7 |
| | | Oxygène | 12,9 |
| | | Azote | 55,4 |
| E | 1re expérience | $CO^2$ | 24,3 |
| | | Oxygène | 14,6 |
| | | Azote | 61,1 |
| | 2e expérience | $CO^2$ | 31,9 |
| | | Oxygène | 12,6 |
| | | Azote | 55,5 |

Dans une chambre non indiquée sur le plan et où se trouvent les bouches les plus chaudes, le gaz est composé de :

| | |
|---|---|
| $CO^2$ | 60,8 |
| Oxygène | 7,6 |
| Azote | 32,6 |

Le gaz recueilli dans le lac contenait 96,1 pour 100 d'acide carbonique, celui de la grotte du Chien ; 77 pour 100 du même gaz. Quant à la grotte d'Ammoniaque, je n'ai pu y reconnaître de dégagement d'hydrogène sulfuré.

### CASTELLAMARE.

Températures : de l'air, 28 degrés ; de l'eau, 25 degrés.

| | | |
|---|---|---|
| Acqua ferrata del Pozello... | HS | 00,0 |
| | $CO^2$ | 29,1 |
| | Oxygène. | 0,7 |
| | Azote | 70,2 |

Au mois de juin 1865, M. Fouqué avait trouvé 33 pour 100 d'acide carbonique.

Températures : de l'air, 28 degrés ; de l'eau, 26 degrés.

| | | |
|---|---|---|
| Acqua ferrata e sulfura... | HS...... | 3,1 |
| | $CO^2$..... | 44,5 |
| | Oxygène.. | 0,2 |
| | Azote.... | 52,2 |

Dans l'établissement voisin de celui de la commune, se trouve aussi une eau sulfureuse donnant un dégagement gazeux :

Températures : de l'air, 28 degrés ; de l'eau, 25 degrés.

| | |
|---|---|
| HS.............................. | traces |
| $CO^2$.............................. | 71,0 |
| Oxygène.......................... | 0,6 |
| Azote.............................. | 29,4 |

A Torre del Greco, le dégagement de gaz à travers les fissures de la lave a paru de nouveau ; l'odeur de pétrole est très-sensible :

| | | |
|---|---|---|
| Gaz recueilli à la lave... | HS.......... | 20,0 |
| | $CO^2$.......... | 91,5 |
| | Oxygène...... | 0,7 |
| | Az + gaz comb. | 7,8 |

Le résidu a très-nettement brûlé.

A Santa Lucia, l'affluence des buveurs nous a rendu tout essai impossible.

A Chiatamone, où des terrassements entrepris pour la construction d'un quai ont fait disparaître un grand nombre de centres d'émanation, et où bientôt tous seront recouverts, nous avons trouvé :

Températures : de l'air, 27 degrés ; de l'eau, 27 degrés.

| | |
|---|---|
| $CO^2$.......................... | 82,1 |
| Oxygène...................... | 1,7 |
| Azote.......................... | 16,2 |

Le résidu n'était pas combustible.

[redacted]



Tels sont, Monsieur, les essais sommaires que j'ai faits avec M. Franco; veuillez être assez bon pour en excuser l'imperfection.

Naples, 25 juillet 1867.

## SUR LES MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DU PHÉNOL;

PAR M. A. BAEYER [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

En poursuivant ses recherches concernant l'action de l'acide phtalique sur les phénols (p. 194), l'auteur a reconnu que cet acide prend part à la réaction et qu'il entre dans la molécule des phénols, formant ainsi des combinaisons différentes des éthers. Il a constaté depuis, qu'un grand nombres d'autres acides et d'aldéhydes organiques réagissent d'une façon analogue sur les phénols, et que ces réactions peuvent donner naissance à un nombre presque illimité de composés nouveaux. Ces derniers prennent naissance avec élimination d'eau, lorsqu'on chauffe les phénols avec des acides bibasiques ou avec de l'essence d'amandes amères.

Pour favoriser la réaction, on peut ajouter au mélange soit de la glycérine, soit de l'acide sulfurique.

Parmi les corps ainsi formés, les uns sont indifférents, d'autres se dissolvent dans la potasse avec une couleur intense qui disparaît par réduction.

Les corps colorés seront désignés par des noms terminés en *ine*; les corps réduits, par des désinences en *éine*; les corps indifférents seront considérés comme les anhydrides des premiers. Quelques-uns des corps solubles dans la potasse donnent, lorsqu'on les chauffe fortement avec l'acide sul-

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschafft zu Berlin*, t. IV, p. 658; 1871, n° 12.

[redacted]



furique, de nouvelles matières colorantes qui se distinguent, de celles appartenant à la première classe, par la propriété de se réduire, en solution alcaline, sans décoloration.

### Phénol.

Lorsqu'on chauffe de 120 à 130 degrés un mélange de 10 parties de phénol, 5 parties d'anhydride phtalique et 4 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient une masse rouge qui, soumise à l'ébullition avec de l'eau, fournit une résine. Celle-ci laisse une poudre jaunâtre, lorsqu'on l'épuise par la benzine. Dissous dans la potasse et précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique, ce corps offre l'apparence d'un précipité floconneux résineux, presque incolore, qui devient grenu en se décomposant. C'est la *phtaléine du phénol,* $C^{20}H^{14}O^4$. Sa formation répond à celle de la sulfobenzide avec l'acide sulfurique anhydre et la benzine :

$$\underbrace{C^8H^4O^3}_{\text{Anhydride phtalique.}} + \underbrace{2C^6H^6O}_{\text{Phénol.}} = \underbrace{C^{20}H^{14}O^4}_{\text{Phtaléine du phénol.}} + H^2O.$$

$$SO^3 + \underbrace{2C^6H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^6H^5.SO^2.C^6H^5}_{\text{Sulfobenzide.}} + H^2O.$$

L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire sur la formation de la phtaléine du phénol consiste à admettre que l'anhydride phtalique attaque deux molécules de phénol pour former une combinaison analogue à la sulfobenzide. On exprime cette hypothèse en donnant la forme suivante à l'équation citée plus haut :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O}_{\text{Anhydride phtalique.}} + \underbrace{2C^6H^5.OH}_{\text{Phénol.}} = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO-C^6H^4.OH\\CO-C^6H^4.OH\end{matrix}\right.}_{\text{Phtaléine du phénol.}} + H^2O.$$

[redacted]



La phtaléine du phénol est isomérique avec l'éther phtalique du phénol. Elle se dissout dans la potasse avec une magnifique couleur de fuchsine. Lorsqu'on chauffe la solution alcaline avec de la poudre de zinc, la liqueur se décolore et l'acide chlorhydrique précipite de la solution la *phtaline du phénol,* en cristaux grenus incolores. Cette phtaline renferme $C^{20}H^{16}O^{4}$ : elle est donc formée par l'addition de 2 atomes d'hydrogène à la phtaléine. Elle se dissout dans la potasse sans coloration, et cette solution se colore lentement à l'air, probablement avec régénération de phtaléine.

Ce dernier corps se forme aussi lorsqu'on chauffe la phtaline à l'air, opération pendant laquelle elle fond d'abord et se colore ensuite en rouge.

L'acide mellique et l'acide pyromellique réagissent sur le phénol comme l'acide phtalique. L'acide oxalique donne naissance, comme on sait, à l'acide rosolique. En discutant les résultats obtenus par MM. Kolbe, Schmidt, Dale, Schorlemmer, l'auteur admet que la formation de l'acide rosolique parcourt plusieurs phases, dont la première donnerait naissance à un corps qu'il nomme *leucaurine,* $C^{25}H^{20}O^{8}$, et qui, en absorbant $O^{4}$, se convertirait en *aurine,* $C^{25}H^{20}O^{8}$. Cette dernière substance a été retirée récemment par MM. Dale et Schorlemmer, de l'acide rosolique brut.

### Naphtol, par M. Julian Grabowski.

Lorsqu'on chauffe le naphtol avec l'anhydride phtalique, la liqueur se colore en vert foncé, et il se dégage de l'eau en quantité assez notable. La masse refroidie et épuisée par l'alcool laisse une substance blanche, qui se dépose de la benzine chaude sous forme de magnifiques cristaux vitreux faiblement colorés en jaune. Ce corps ne se dissout pas dans la potasse. Chauffé avec la potasse alcoolique, il se

[redacted]



convertit en une substance verte. Il renferme $C^{28}H^{16}O^{3}$, et se forme d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{8}H^{4}O^{3}}_{\text{Anhydride phtalique.}} + 2\underbrace{C^{10}H^{8}O}_{\text{Naphtol.}} = C^{28}H^{16}O^{3} + 2H^{2}O.$$

Sa constitution pourrait être exprimée par la formule

$$C^{8}H^{4}\left\{\begin{matrix} CO\text{-}C^{10}H^{6} \\ CO\text{-}C^{10}H^{6} \end{matrix}\right\rangle O.$$

Ce corps renferme donc une molécule d'eau de moins que l'éther phtalique du naphtol, ou son isomère, la phtaléine du naphtol. On pourrait l'envisager provisoirement comme l'*anhydride de la phtaléine du naphtol.* Chauffé avec l'acide sulfurique, il donne un beau corps rouge, qui n'est pas une matière colorante et possède une grande analogie avec le carminaphte de Laurent.

**Résorcine.**

Lorsqu'on chauffe la résorcine avec l'anhydride phtalique à 195 degrés, il se forme la phtaléine de la résorcine que l'auteur a désignée antérieurement sous le nom de *fluorescéine* (page 198). Ce corps se dépose du sein de l'alcool en petits cristaux, d'un brun foncé, réunis en croûtes.

Précipité par un acide de sa solution dans la potasse, il se présente, sous forme d'une poudre rouge brique, qui renferme $C^{20}H^{14}O^{6}$. Cristallisé du sein de l'alcool, il présente la composition $C^{20}H^{12}O^{5}$. La phtaléine résorcique se forme donc en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{8}H^{4}O^{3}}_{\text{Anhydride phtalique.}} + 2\underbrace{C^{6}H^{6}O^{2}}_{\text{Résorcine.}} = \underbrace{C^{20}H^{12}O^{5}}_{\text{Phtaléine résorcique.}} + 2H^{2}O.$$

La poudre de zinc, en solution alcaline, la convertit en une phtaline incolore. Fortement chauffée avec de l'acide

sulfurique elle donne, par l'addition de l'eau, un corps rouge. Celui-ci se dissout dans les alcalis avec une couleur bleue, qui devient rouge avec la poudre de zinc. Avec cette solution rouge réduite, on peut teindre en bleu, comme avec la cuve d'indigo; mais la couleur n'est ni belle ni solide. De fait, cette substance présente une certaine analogie avec le tournesol.

En faisant réagir le chlorure de succinyle sur la résorcine, M. Malin a obtenu une résine jaune, dont les propriétés se rapportent à celles de la phtaléine. Ayant répété l'expérience avec l'anhydride succinique, l'auteur a obtenu, en effet, une substance très-analogue à la fluorescéine, et qui est sans doute la succinéine de la résorcine. Ce corps peut se former d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^4O^3}_{\text{Anhydride succinique.}} + \underbrace{2C^6H^6O^2}_{\text{Résorcine.}} = \underbrace{C^{16}H^{12}O^5}_{\text{Succinéine résorcique.}} + 2H^2O.$$

L'euxanthone, qui présente la composition $C^{13}H^8O^4$, est sans doute la carbonéine résorcique :

$$CO^2 + \underbrace{2C^6O^6O^2}_{\text{Résorcine.}} = \underbrace{C^{13}H^8O^4}_{\text{Carbonéine résorcique.}} + 2H^2O.$$

Les combinaisons obtenues par l'action de l'anhydride phtalique sur l'hydroquinone et la pyrocatéchine n'ont pas encore été étudiées par l'auteur. Celles qu'il a obtenues avec l'acide pyrogallique ont déjà été décrites dans ces *Annales* (page 194).

Lorsqu'on chauffe la phloroglucine, préparée à l'aide du morin, avec l'anhydride phtalique, en même temps qu'on ajoute de l'acide sulfurique, on obtient un corps jaune; avec le morin lui-même on obtient un corps rouge.

Il résulte de ce qui précède que la réaction qui fait l'objet de ce Mémoire s'étend à tous les phénols et probablement aux corps analogues. Les combinaisons formées

renferment deux groupes, d'un côté les phénols, de l'autre les restes d'acide qui lient les phénols.

C'est à la présence de ces derniers qu'il faut attribuer la coloration de toutes ces matières, la nature, la substance effectuant la liaison étant indifférente à cet égard : les phénols constituent donc la partie chromogène de toutes ces matières colorantes, les acides en constituent l'élément servant de liaison (Bindesubstanz). Les combinaisons dont il s'agit peuvent donc être classées à l'aide du tableau suivant :

| ÉLÉMENT effectuant la liaison. | ÉLÉMENT CHROMOGÈNE. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | PHÉNOL. | NAPHTOL. | RÉSORCINE. | ACIDE PYROGALLIQUE. |
| Acide phtalique... | Phtaléine du phénol | // | Fluorescéine. | Galléine. |
| Acide succinique.. | // | // | Substance de M. Malin. | // |
| Acide carbon., etc. | Acide rosolique | // | Euxanthone. | // |

Une grande partie des matières colorantes naturelles, et principalement celles qui proviennent des bois de teinture, trouveront sans doute leur place dans ce tableau, et leur synthèse ne semble devoir présenter aucune difficulté du moment que la nature de l'élément chromogène et celle de la substance effectuant la liaison seront déterminées.

[redacted]



# TABLE DES MATIÈRES.

## TOME XXV (4e SÉRIE).

## REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN.

[redacted]





## REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN.

## PLANCHES.

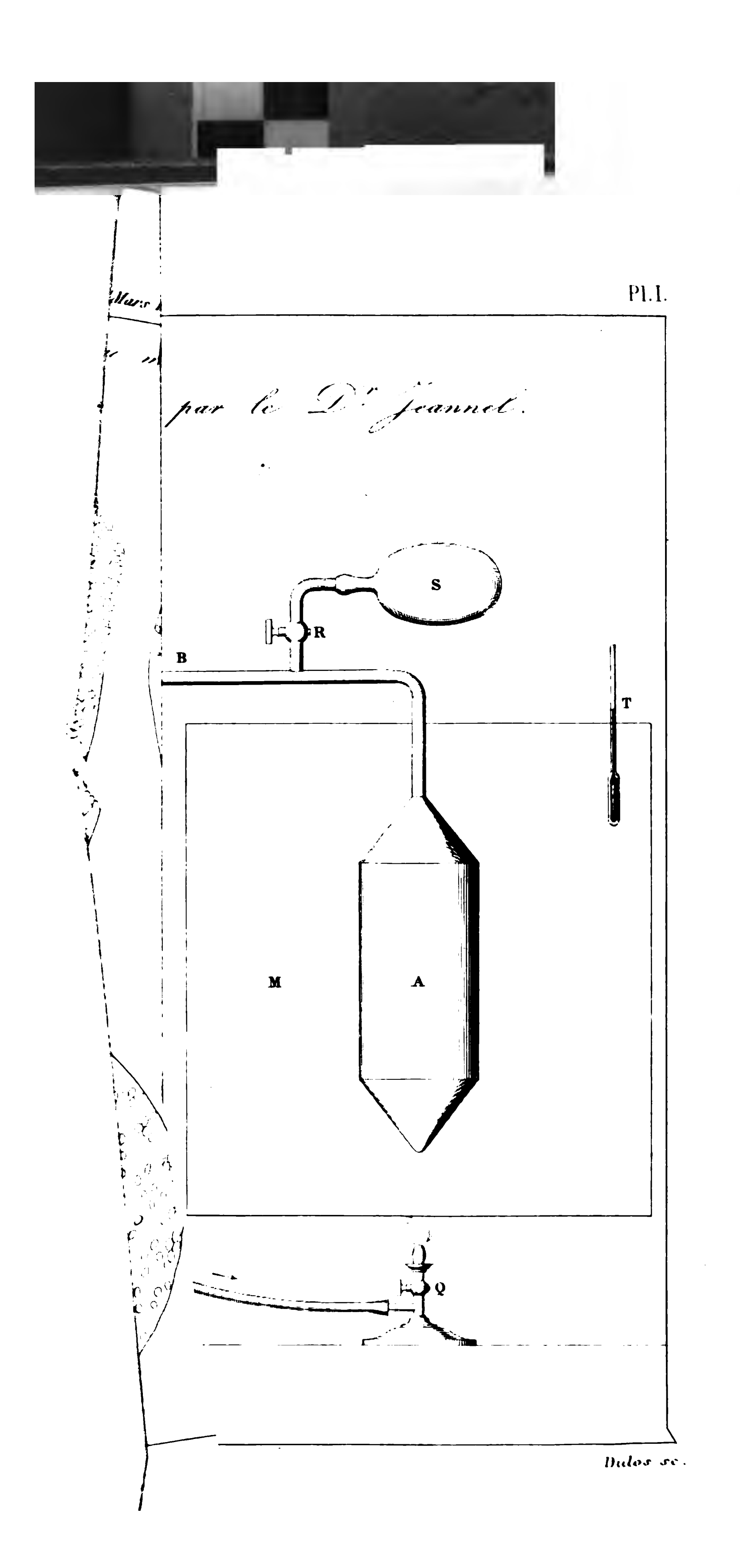
*Pl. I.* — Aspect du lait vu au microscope. — Régulateur thermostatique à gaz.

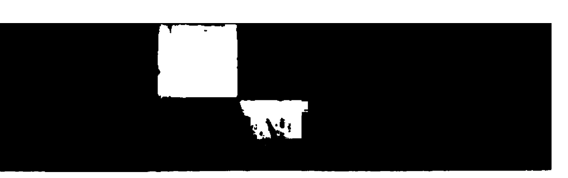
## *ERRATA.*

Page 12, ligne 4, *au lieu de* + 12,4, *lisez* + 2°,4.
» ligne 13, *au lieu de* — 12°,18, *lisez* + 12°,18.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-CINQUIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
quai des Augustins, 55.


Pl. I.
par le Dr. Jeannet.
S
R
B
T
M
A
Q
Dulos sc.



[redacted]

